



**Evolution des états de surface du dioxyde d'étain en
fonction du traitement gazeux au dioxyde de soufre.
Application à l'étude des systèmes dioxyde
d'étain-hydrogène sulfuré et dioxyde d'étain-benzène**

Dai Nghia Bui

► **To cite this version:**

Dai Nghia Bui. Evolution des états de surface du dioxyde d'étain en fonction du traitement gazeux au dioxyde de soufre. Application à l'étude des systèmes dioxyde d'étain-hydrogène sulfuré et dioxyde d'étain-benzène. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1985. Français. NNT: . tel-00808532

HAL Id: tel-00808532

<https://theses.hal.science/tel-00808532>

Submitted on 5 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 45

THESE

PRESENTÉE PAR

DAI-NGHIA BUI

INGENIEUR D'I. N. S. A. DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE

EVOLUTION DES ETATS DE SURFACE DU
DIOXYDE D'ETAIN EN FONCTION DU
TRAITEMENT GAZEUX AU DIOXYDE DE SOUFRE.

APPLICATION A L'ETUDE DES SYSTEMES
DIOXYDE D'ETAIN-HYDROGENE SULFURE
ET DIOXYDE D'ETAIN-BENZENE.

SOUTENUE A ST-ETIENNE, LE 13 JUIN DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Monsieur

M. SOUSTELLE

Président

Madame

A. ACCORSI

Monsieur

R. LALAUZE

Monsieur

A. LAUGIER

Madame

M. PIJOLAT

Examineurs

THESE

PRESENTEE PAR

DAI-NGHIA B U I

INGENIEUR D'I. N. S. A DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE

EVOLUTION DES ETATS DE SURFACE DU
DIOXYDE D'ETAIN EN FONCTION DU
TRAITEMENT GAZEUX AU DIOXYDE DE SOUFRE.

APPLICATION A L'ETUDE DES SYSTEMES
DIOXYDE D'ETAIN-HYDROGENE SULFURE
ET DIOXYDE D'ETAIN-BENZENE.

SOUTENUE A ST-ETIENNE, LE 13 JUIN DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

Monsieur

M. SOUSTELLE

Président

Madame

A. ACCORSI

Monsieur

R. LALAUZE

Monsieur

A. LAUGIER

Examineurs

Madame

M. PIJOLAT

A mes familles proches et lointaines

Ce mémoire rend compte d'un travail effectué dans l'équipe des détecteurs de gaz au laboratoire de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur SOUSTELLE, Directeur de ce département, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur LALAUZE, Directeur de Recherche à l'Ecole des Mines ; je lui adresse tous mes remerciements pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour l'aide extrêmement précieuse qu'il m'a apportée au cours de cette étude.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur LAUGIER pour l'honneur de s'être intéressé à cette étude et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Que Madame PIJOLAT trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour le soutien technique qu'elle a su apporter à cette recherche et pour sa participation au jury.

Je remercie Madame ACCORSI de la Société CERCHAR pour l'intérêt qu'elle a porté à ce mémoire en participant à ce jury de thèse.

Je ne saurais oublier la gentillesse de tous mes camarades qui ont su créer un climat agréable dans notre laboratoire ; en particulier, que Monsieur PIJOLAT accepte ici mes sincères remerciements pour son amicale collaboration pendant mes années de recherche.

Enfin, ma gratitude va tout particulièrement à Madame LE THIESSE et à Madame BLANC pour leur efficace contribution à la réalisation dactylographique de ce mémoire.

PLAN DE L'ETUDE

INTRODUCTION.

Chapitre I :

COMPORTEMENT ELECTRIQUE DU DIOXYDE D'ETAIN EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE ENVIRONNANTE.

I.1. LA SURFACE D'UN SOLIDE

I.2. ETUDE DES ETATS PERMANENTS DE LA SURFACE DU DIOXYDE D'ETAIN

I.2.1. Rappels cristallographiques

I.2.2. Description de la surface du dioxyde d'étain

I.2.3. Etude de la formation des groupements hydroxyles.

I.3. ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN EN PRESENCE DE GAZ ADSORBES

I.3.1. Rappels sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain monocristallin

I.3.2. Rappels sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin

I.3.3. Propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin en fonction du milieu gazeux environnant et ses états de surface

I.3.4. Comportement électrique du dioxyde d'étain traité chimiquement par le dioxyde de soufre.

Chapitre II :

METHODES EXPERIMENTALES.

II.1. MESURE DES VARIATIONS DU POTENTIEL DE SURFACE ET MESURE DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

II.1.1. Rappel sur les propriétés électroniques de l'interface métal-semiconducteur

II.1.2. Le condensateur vibrant : le dispositif expérimental

II.1.3. Analyse de l'adsorption des gaz sur le dioxyde d'étain par des mesures de la conductivité électrique

II.2. THERMODESORPTION

II.2.1. *Principe d'un spectromètre de masse*

II.2.2. *Procédure expérimentale*

II.3. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

II.4. ANALYSE MICROCALORIMETRIQUE

Chapitre III :

CARACTERISATION DES ETATS DE SURFACE DU DIOXYDE D'ETAIN AVANT ET APRES UN TRAITEMENT A SO_2 .

III.1. RAPPELS DES RESULTATS

III.1.1. *Préparation des échantillons*

III.1.2. *Analyse par rayons X*

III.1.3. *Analyse par infrarouge*

III.1.4. *Analyse par ESCA*

III.2. ETUDE DE L'EVOLUTION DES ETATS DE SURFACE DU DIOXYDE D'ETAIN EN FONCTION DU TRAITEMENT

III.2.1. *Analyse thermogravimétrique*

III.2.2. *Analyse par thermodésorption des états de surface avant et après le traitement à SO_2*

III.2.3. *Quantification des résultats par thermobalance*

III.2.4. *Calcul du degré de recouvrement des molécules de SO_2 adsorbées*

III.2.5. *Mesure calorimétrique de la chaleur d'adsorption de différentes espèces d'eau adsorbées avant et après traitement*

III.2.6. *Evolution des spectres de thermodésorption en fonction de la durée du traitement*

III.2.7. *Discussion des résultats*

III.2.8. *Etude de la modification de la conductance électrique en fonction de la pression du dioxyde de soufre*

III.2.9. *Conclusion.*

../...

Chapitre IV :

ETUDE DE L'ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE ET DU BENZENE SUR LE
DIOXYDE D'ETAIN.

Introduction

IV.1. ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE SUR LE DIOXYDE D'ETAIN

IV.1.1. Etude thermogravimétrique

IV.1.2. Mesure du potentiel de surface

IV.1.3. Analyse par thermodésorption

IV.1.4. Discussion sur la réactivité de l'hydrogène
sulfuré en fonction de la température

Introduction

IV.2. ACTION DU BENZENE SUR LE DIOXYDE D'ETAIN

IV.2.1. Analyse thermogravimétrique

IV.2.2. Analyse par thermodésorption

IV.2.3. Discussion et conclusion.

CONCLUSION GENERALE.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'automatisation de certains procédés industriels, le contrôle de la pollution atmosphérique exigent de plus en plus des méthodes d'analyses automatiques et continues utilisant un capteur situé dans la phase gazeuse à analyser.

Depuis quelques années, et dans le but de répondre à une telle demande, notre laboratoire s'intéresse au développement de capteurs solides dont le principe est basé sur des phénomènes de chimisorption : en présence de gaz chimisorbés à la surface d'un échantillon semiconducteur, les propriétés électroniques du capteur sont généralement modifiées et il est possible d'obtenir un signal électrique dont l'intensité est directement reliée à la quantité de gaz fixée et par suite à sa pression partielle. En fait, le problème posé par l'utilisation de ces capteurs est un problème de sélectivité. Il faut en effet que l'élément sensible soit capable de détecter ou d'analyser un gaz déterminé dans un mélange.

Dans cet objectif, nous utilisons comme élément sensible un barreau de dioxyde d'étain traité de façon originale au dioxyde de soufre. Il s'agit d'exploiter la courbe de conductance électrique du matériau traité en fonction de la température. En effet, on observe sur la courbe de la conductance électrique un maximum dont la position en température et l'amplitude sont à relier spécifiquement à la nature et à la concentration du gaz considéré.

Afin d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes mis en jeu à la surface du dioxyde d'étain traité et à l'interface dioxyde d'étain gaz à étudier, nous avons caractérisé d'une part au moyen de différentes techniques d'analyse de surface le matériau traité ; et d'autre part, les systèmes gaz-solide les plus représentatifs des phénomènes électriques, à savoir $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{S}$ et $\text{SnO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$. Pour mener à bien ce travail, nous avons été amenés à exploiter un certain

nombre de techniques expérimentales permettant d'évaluer les états de surface de notre matériau. Les expériences de thermodésorption, la calorimétrie, des mesures de potentiel de surface utilisant un dispositif original basé sur une méthode Kelvin-Zisman, se sont avérées très efficaces et les résultats obtenus devraient permettre une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu.

Ce travail comporte ainsi quatre chapitres :

- Le premier sera consacré à une étude bibliographique du dioxyde d'étain en présence de gaz oxydants ou réducteurs. Nous y rappelons le comportement électrique original du dioxyde d'étain traité sous certains gaz.

- Le deuxième chapitre sera réservé aux méthodes d'analyse de surface utilisées et aux modes opératoires judicieusement choisis pour l'observation des phénomènes à l'interface.

- Dans le chapitre III, nous essayerons de caractériser d'une part les états de surface du dioxyde d'étain avant et après traitement à SO_2 et de modéliser, d'autre part, l'adsorption irréversible de ce gaz.

- Enfin, le chapitre IV nous permettra d'aborder des problèmes intéressants et relatifs aux interactions entre le dioxyde d'étain et l'hydrogène sulfuré ainsi qu'entre le dioxyde d'étain et le benzène.

CHAPITRE I

Chapitre I

COMPORTEMENT ELECTRIQUE DU DIOXYDE D'ETAIN EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE ENVIRONNANTE

I.1 LA SURFACE D'UN SOLIDE

La réactivité d'un solide ou sa mise en équilibre avec le milieu environnant sont nécessairement liées aux propriétés physico-chimiques de sa surface. Cette surface, qui apparait comme une brusque discontinuité du réseau cristallin, constitue une véritable phase possédant des propriétés spécifiques.

Dans de nombreux cas, il est difficile de trancher entre les propriétés physiques ou chimiques dites de "surface" et les propriétés dites de "volume". Toutefois, l'effet de surface peut être minimisé si l'on exploite des résultats obtenus sur des monocristaux ; mais dans la plupart des cas, le solide est utilisé sous une forme pulvérulente avec une aire spécifique qui peut atteindre plusieurs dizaines de mètres carrés par gramme. Dans ces conditions, il paraît indispensable de tenir compte de cet effet.

La surface est alors caractérisée par des états et l'on en distingue essentiellement trois types :

- les défauts de structure,
- les espèces adsorbées,
- les impuretés.

En ce qui concerne les premiers, ils sont naturellement liés à l'aspect cristallographique de la surface et en particulier dans le cas des oxydes, ils mettent nécessairement en jeu des atomes d'oxygène possédant des charges et des coordinences différentes.

Dans le cas des espèces adsorbées, elles peuvent être physisorbées ou chimisorbées. En chimisorption, il y a un ou plusieurs transferts d'électrons entre le solide et le gaz. Ces transferts sont à l'origine d'une modification

des équilibres électroniques à la surface du solide. Parmi les espèces les plus présentées à la surface des oxydes métalliques on peut signaler les groupements dérivés des molécules d'eau. Ces groupements se fixent sur des sites libres privilégiés en s'associant aux états permanents des oxygènes de surface.

Pour les impuretés, elles proviennent généralement d'un traitement antérieur du solide. Parmi ces traitements et comme nous aurons l'occasion de le voir dans les chapitres suivants, le traitement gazeux peut constituer une méthode de choix pour créer de nouveaux états à la surface des oxydes.

Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer de voir quels sont les différents résultats déjà publiés et concernant les états de surface du dioxyde d'étain.

I.2 ETUDE DES ETATS PERMANENTS DE LA SURFACE DU DIOXYDE D'ETAIN

I.2.1. Rappels cristallographiques

Le dioxyde d'étain possède une structure tétragonale du type rutile (figure I.1.). La maille élémentaire du réseau contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un hexaèdre régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés approximativement aux sommets d'un triangle équilatéral.

Les paramètres de la maille élémentaire ont pour valeurs :

$$a = b = 4,737 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 3,185 \text{ \AA}.$$

Les rayons ioniques du cation Sn^{4+} et l'anion O^{2-} ont pour valeurs respectives 0,71 et 1,4 Å. La liaison entre l'atome d'étain et l'atome d'oxygène est décrite comme partiellement covalente.

Les plans de forte densité atomique sont des plans (111), (110) et (100), ces faces constituent des plans de clivage privilégiés et sont représentatifs de la surface du dioxyde d'étain.

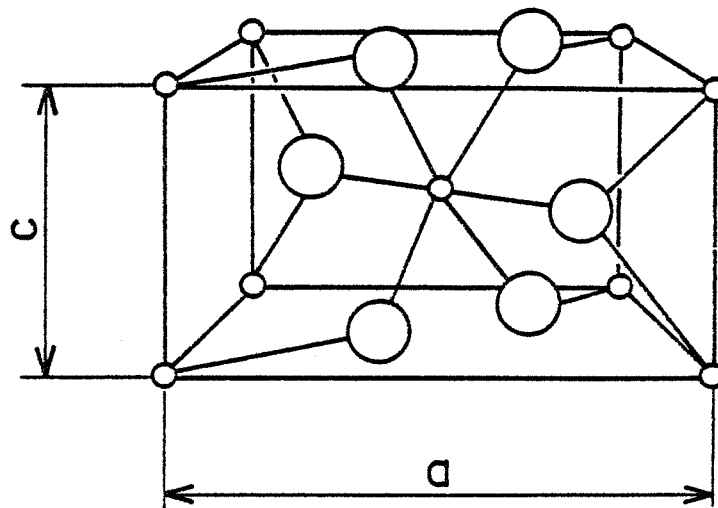


FIGURE I.1. : Maille élémentaire de la structure cristalline du dioxyde d'étain.

o Etain O oxygène

I.2.2. Description de la surface du dioxyde d'étain

Pour décrire la surface de cet oxyde, il est nécessaire d'établir la composition de différents plans de clivage que nous venons de citer. Le plan (110) est remarquable, il contient un nombre égal de cations et d'anions. Sur cette face, on peut toutefois distinguer deux types de cation Sn^{4+} qui possèdent respectivement une coordinence de 4 et de 5 suivant leur position (repère a et repère b sur la figure I.2.).

Les cations du type a, initialement liés à deux oxygènes situés en dehors du plan (110), voient leur coordinence passer de 6 à 4 au moment du clivage. D'une façon semblable, les cations du type b initialement reliés à un seul atome d'oxygène extérieur du plan (110) voient leur coordinence passer de 6 à 5. Les oxygènes, pour leur part, sont tous équivalents et leur coordinence est égal à 3.

Une analyse analogue à la précédente permet de vérifier que sur le plan (100), tous les cations et tous les anions ont une coordinence identique et qui a pour valeur 3.

On remarquera, par ailleurs, que sur le plan (110) figurent simultanément des cations et des anions tandis que le plan (100) est uniquement constitué par des cations Sn^{4+} , que les oxygènes restant se positionnent légèrement en retrait par rapport au plan. Les places vacantes dues aux défauts en oxygène de surface peuvent constituer des sites actifs susceptibles d'adsorber préférentiellement des espèces chargées négativement.

Compte tenu de ces différentes observations, il apparaît logique de dire que les oxygènes superficiels correspondant à la face (100) sont beaucoup plus fortement liés à l'oxyde que ceux de la face (110). A ce propos, on peut citer les travaux d'Egashira et ses collaborateurs (1) qui signalent une première désorption de l'oxygène vers 600°C avec l'amorce d'un second dégagement vers 800°C.

I.2.3. Etude de la formation des groupements hydroxyles

Dans les deux cas précédents, nous avons vu que les ions Sn^{4+} de surface étaient susceptibles de fixer des espèces chargées négativement. En présence de la vapeur d'eau, il y aura création de deux groupements hydroxyles à partir d'une molécule d'eau. Dans un premier temps, l'eau s'adsorbe sur un des sites

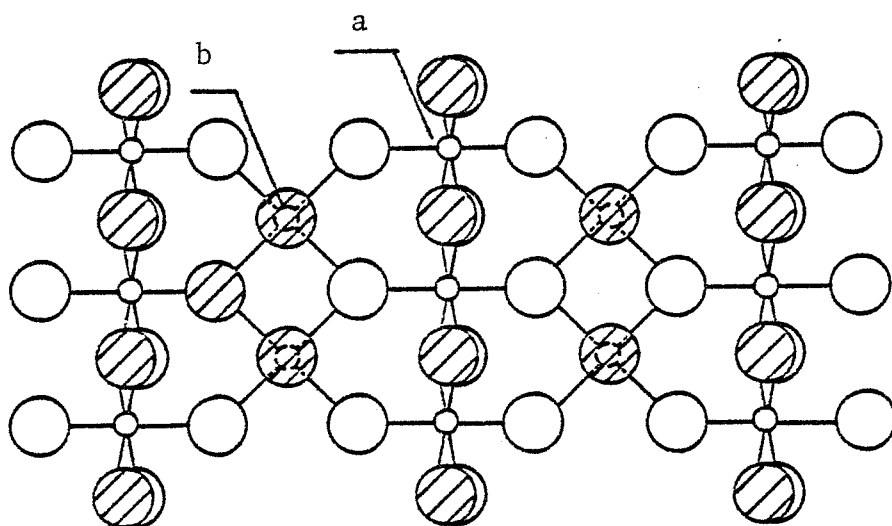


FIGURE I.2 : Représentation graphique de la face (110)

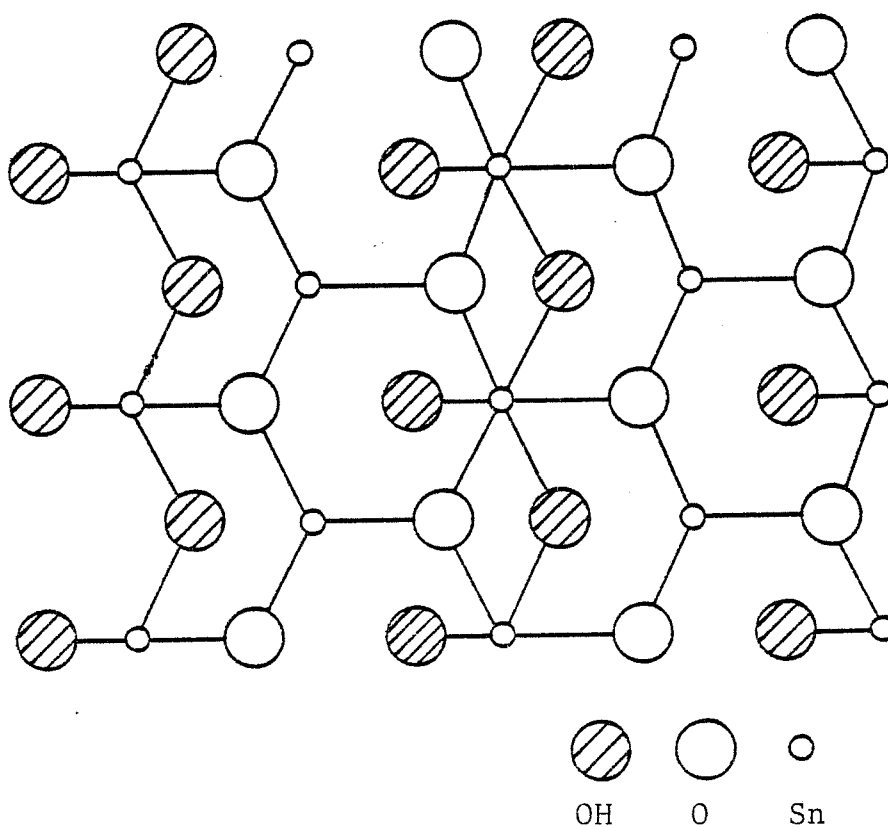
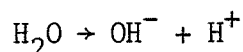


FIGURE I.3 : Représentation graphique de la face (100)

libres en établissant une liaison avec l'ion stannique, ensuite la molécule se décompose suivant la réaction :



et l'hydrogène libéré est alors capté par un oxygène adjascent du réseau.

Dans ces conditions, on voit qu'il est possible de créer deux couples d'hydroxyles à partir d'un seul ion d'étain superficiel sur la face (100) (un couple d'hydroxyles à la place de chaque oxygène manquant) et qu'il est également possible de créer deux couples d'hydroxyles sur les deux types de sites différents de Sn^{4+} appartenant à la face (110).

Egashira et ses collaborateurs ont estimé à 7,8 et 11 mol/m^2 les quantités d'eau fixées respectivement sur les faces (110) et (100).

Pour évaluer plus précisément le nombre de ces espèces, les auteurs précédents ont réalisés des expériences de thermodésorption et ils obtiennent un spectre qui comporte six pics situés respectivement à 60, 150, 260, 490, 510 et 620°C. Les pics les plus intenses se situent à 490 et 510°C.

Une évaluation théorique des chaleurs d'adsorption a été déterminée, à partir de la position en température des pics, pour différentes espèces et les résultats indiqués dans le tableau 1 suivant font apparaître une différence notable de la chaleur d'adsorption entre les différentes formes.

T° C	60	80	260	490	510	620
TRAITEMENT						
H_e	47			113		
O_2	48			98	140	179

TABLEAU 1 : Chaleur d'adsorption de différentes formes de l'eau chimisorbées à la surface du dioxyde d'étain

Ces résultats ont été obtenus après un traitement initial à l'oxygène ou à l'hélium. On notera l'influence de ces gaz au niveau du nombre d'espèce présentes à la surface de SnO_2 .

I.3 ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU DIOXYDE D'ETAIN EN PRESENCE DE GAZ ADSORBES

Les propriétés électriques de la surface du dioxyde d'étain sont très différentes de celle du volume. En effet, la surface possède une grande densité de niveaux d'énergie due à l'existence des défauts, naturels ou provoqués. De plus, nous avons vu qu'il y avait en surface une brusque rupture du réseau cristallin et cela conduit, par conséquent, à une dissymétrie de la distribution des charges superficielles.

Ainsi, la surface joue un rôle important dans la conduction électrique du dioxyde d'étain polycristallin qui possède une grande surface spécifique (une dizaine de mètres carrés par gramme). Mais les caractéristiques de la conduction électrique de ce matériau sont encore mal comprises et il est difficile de les interpréter sur la base des paramètres qui caractérisent sa surface.

I.3.1. Rappel sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain monocristallin

Le dioxyde d'étain monocristallin est un semiconducteur à large bande (3,56 eV), sa conduction électrique est du type n. Ses porteurs de charges majoritaires sont donc des électrons libres. Ils proviennent essentiellement des lacunes d'oxygène et des impuretés ionisées.

Dans un domaine de température compris entre 25 et 600°C, la conductivité du dioxyde d'étain monocristallin est une fonction décroissante de la température. Fondstad et Rediker (2) ont expliqué cette caractéristique en déterminant, à partir des mesures de l'effet Hall, la mobilité et la concentration des porteurs dans le même domaine de température. Ils ont observé que la concentration des porteurs varie relativement peu par rapport à la variation de la mobilité qui passe de $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ entre 25 et 600°C.

Comme il convient de savoir que la conductivité électrique σ dépend de la concentration n et de la mobilité moyenne μ des porteurs de charges et que ce caractère s'exprime par la relation :

$$\sigma = \mu n e$$

On voit alors que σ diminue lorsque la température augmente (figure I.4).

Dans le même domaine de température, l'oxygène en s'adsorbant ou en s'intégrant dans le réseau cristallin du dioxyde d'étain fait diminuer la conductivité

$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$

-14-

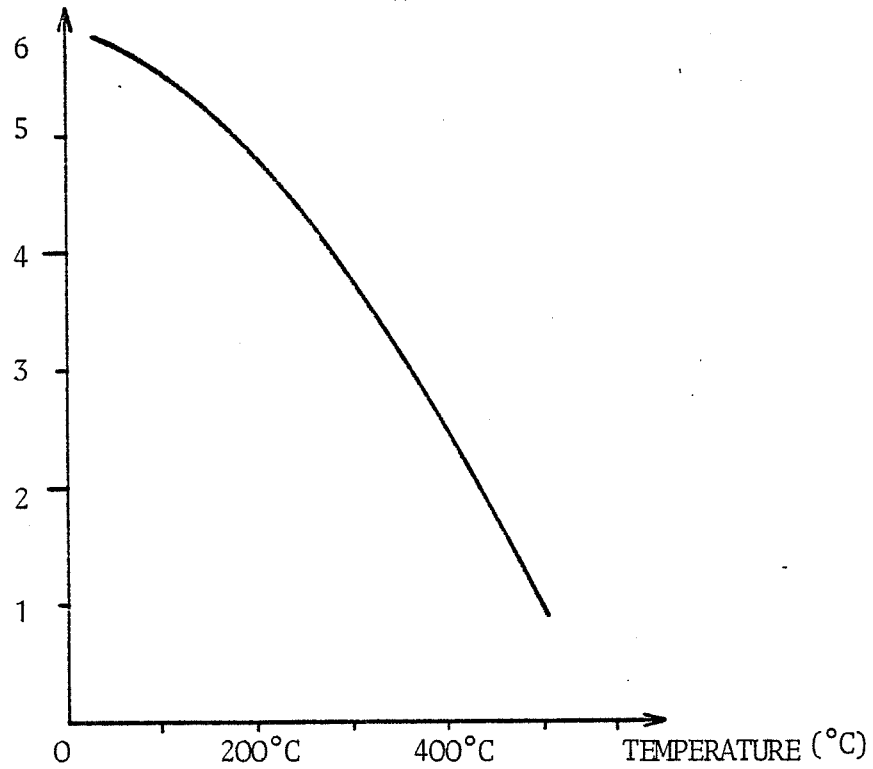


FIGURE I.4. : Evolution de la conductivité électrique du dioxyde d'étain monocristallin en fonction de la température (3) (4) .

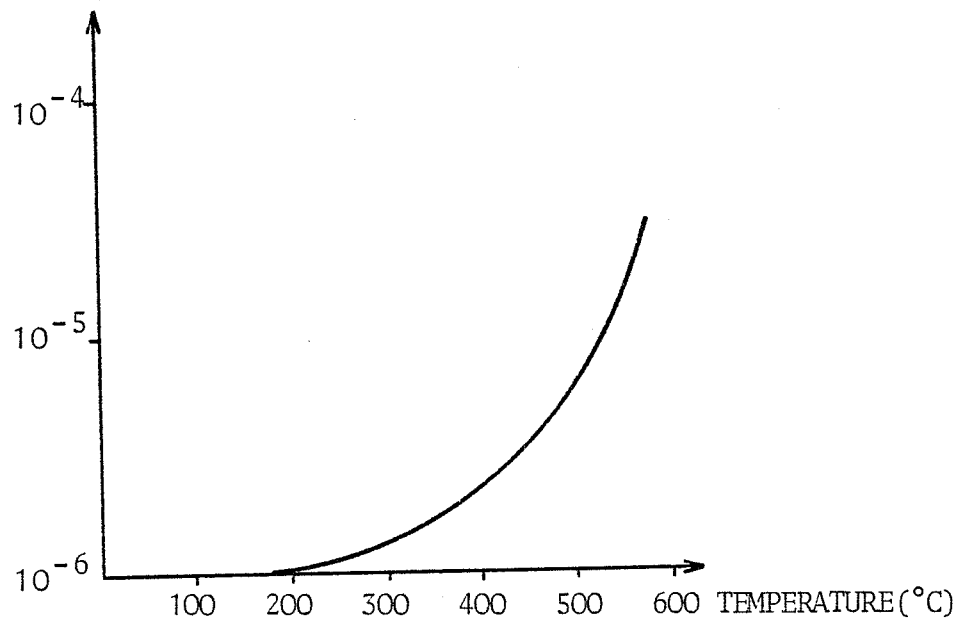
 $\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ 

FIGURE I.5. : Evolution de la conductivité électrique du dioxyde d'étain polycristallin en fonction de la température (5) (6) .

électrique du matériau, notamment à sa surface. On trouve alors des valeurs proches de $10^{+5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ dans le cas de la conduction superficielle tandis que la résistivité dans le coeur du cristal est de l'ordre de $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ (3)(4). Cette différence peut être expliquée en particulier par la quasi parfaite stoechiométrie de la surface en contact avec l'oxygène.

I.3.2. Rappels sur les propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin

La figure I.5. illustre les variations de la conductivité électrique du dioxyde d'étain polycristallin en fonction de la température. Contrairement à un monocristal, la conductivité électrique du dioxyde d'étain polycristallin, dont la valeur à 25°C est très faible ($10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) croît rapidement au fur et à mesure que la température augmente (5) (6).

Cette conductivité électrique dépend naturellement de la nature du milieu gazeux environnant à cause de la surface offerte, du nombre de sites d'adsorption disponibles et de la structure complexe du matériau pulvérulent qui implique la présence et la qualité de nombreux contacts entre grains. Par ailleurs et dans le cas de très faibles granulométries, il faut aussi envisager que le libre parcours moyen des porteurs libres est raccourci par les chocs à la frontière du matériau. Cela revient à diminuer la mobilité des porteurs (5).

En ce qui concerne l'action du milieu gazeux environnant, elle dépend de la nature des gaz présents.

I.3.3. Propriétés électriques du dioxyde d'étain polycristallin en fonction du milieu gazeux environnant et de ses états de surface

Pour diverses raisons, de nombreux auteurs ont étudié les variations de la conductivité électrique du dioxyde d'étain en fonction du milieu gazeux environnant. Un certain nombre de recherche ont été consacrés plus spécialement aux réactions d'oxydation ou de réduction. Depuis quelques années, ce matériau est utilisé dans la fabrication d'éléments sensibles pour la détection des gaz et l'on compte un certain nombre de publications concernant l'étude des interactions entre le dioxyde d'étain et des gaz polluants comme les hydrocarbures ou le monoxyde de carbone. C'est pourquoi nous présenterons ces travaux sous la forme de quatre rubriques à savoir :

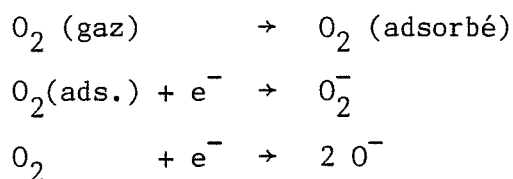
- Interactions entre le dioxyde d'étain et l'oxygène,
- Interactions entre le dioxyde d'étain et l'hydrogène,
- Interactions entre le dioxyde d'étain et l'eau,
- Interactions entre le dioxyde d'étain et des gaz organiques.

I.3.3.1. Interactions entre le dioxyde d'étain polycristallin et l'oxygène

L'oxygène est un des principaux constituants de l'air et il se fixe à la surface du dioxyde d'étain sous différentes formes chargées. Son influence sur les propriétés électriques ou chimiques du solide se traduit par son caractère oxydant vis-à-vis des autres éléments et par l'activité de ses états de surface adsorbés.

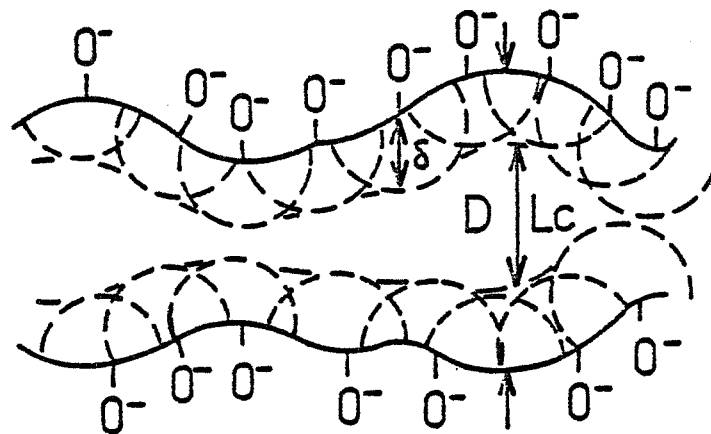
Dans le paragraphe I.2.2. nous avons étudié la nature des sites disponibles dus à la discontinuité cristallographique de la surface du dioxyde d'étain. Sur ces sites, peut s'adsorber l'oxygène. Dans le cas d'une simple physisorption, l'oxyde et l'oxygène peuvent être considérés comme deux systèmes indépendants. Par contre, en chimisorption, après un transfert de charges, on trouve les trois formes les plus probables de l'oxygène à la surface du matériau, soient O_2^- , O^- et O^{2-} .

La formation des deux types d'oxygène O_2^- et O^- s'effectue en plusieurs étapes élémentaires : l'adsorption sur un site libre de la surface du dioxyde d'étain, puis la capture d'un ou deux électrons du solide

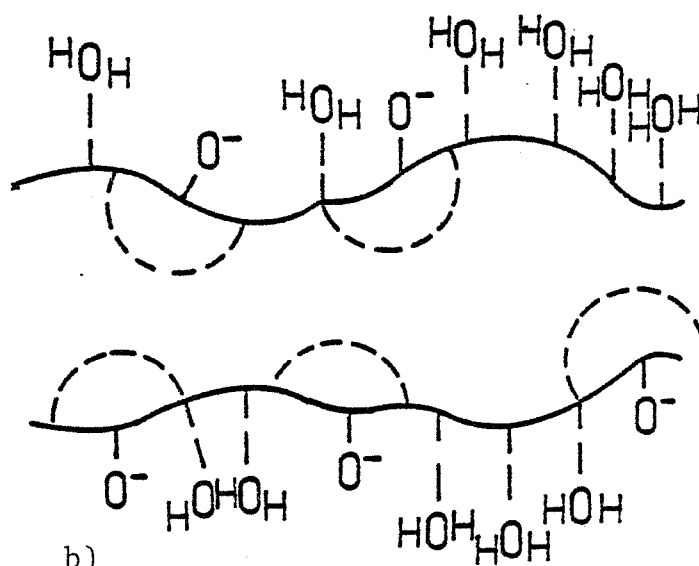


L'existence de l'une de ces deux formes est généralement favorisée par le domaine de température où se trouve l'oxyde. En effet, Gillot et ses collaborateurs (9) ont démontré, grâce à des expériences de thermodésorption et de résonance paramagnétique électronique, qu'il existe deux formes d'oxygène fixées sur le dioxyde d'étain :

- une espèce O_2^- qui est prépondérante à basse température,
- une espèce O^- qui est prépondérante à haute température, c'est-à-dire supérieure à 280°C.



a)



b)

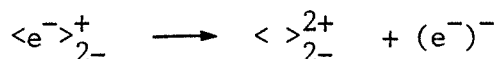
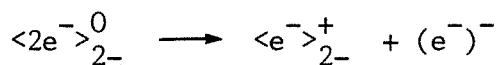
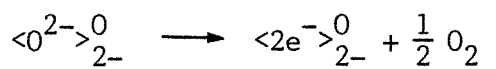
FIGURE I.6 : Evolution du diamètre apparent des canaux de conduction électrique avant et après une adsorption de l'alcool éthylique (5)

a) avant adsorption

b) après adsorption et réaction chimique entre des oxygènes de surface et des molécules d'alcool éthylique.

Par opposition aux anions du réseau, la présence d'une espèce O^{2-} adsorbée à la surface a été signalée dans les travaux de Bonnelle et ses collaborateurs (10) ou d'Egashira et ses collaborateurs (1).

En ce qui concerne l'équilibre entre l'oxygène gazeux et l'oxygène du réseau de l'oxyde, il peut être décrit par un mécanisme à trois étapes élémentaires faisant intervenir des défauts ponctuels du solide et qui, dans le cas du dioxyde d'étain, peuvent être représentés par les lacunes d'oxygène. Dans la notation de Besson ces réactions s'écrivent :



En appliquant la loi d'action de masse à ces différents équilibres et en tenant compte de la condition de neutralité électrique, on obtient l'expression de la conductivité électrique en fonction de la pression d'oxygène :

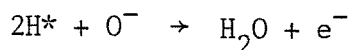
$$\sigma = K_o \exp (E_a/kt) \times P_{O_2}^{-1/n}$$

n est compris entre 4 et 6 suivant le degré d'ionisation des lacunes (4 pour une lacune simplement ionisée, 6 pour une lacune doublement ionisée). Cette expression suppose que les porteurs de charge sont représentés par les électrons libres libérés par les lacunes d'oxygènes.

I.3.3.2. Interactions entre le dioxyde d'étain et l'hydrogène

L'oxyde d'étain est réduit par l'hydrogène. Cette réduction devient encore plus forte quand l'oxyde se trouve dans un mélange oxygène-hydrogène. Chang (8) a expliqué ce phénomène en proposant l'existence d'un état activé des molécules d'hydrogène qui est causé par la présence de l'oxygène.

Dans cet état, l'hydrogène réagit avec des atomes d'oxygène adsorbés et cette réaction cède un électron à la bande de conduction



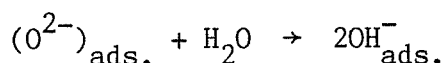
Par conséquent, on peut établir une relation entre la variation de la concentration des porteurs de charges n et la pression d'hydrogène :

$$\Delta n = (e^-) = \alpha (H_2)^\beta$$

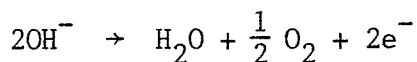
I.3.3.3. Interactions entre le dioxyde d'étain et l'eau

Egashira et ses collaborateurs (1) ont montré qu'il existe plusieurs espèces d'eau adsorbées à la surface du dioxyde d'étain polycristallin. La désorption de ces espèces montre notamment un grand pic de désorption à 490°C. Les autres pics, moins intenses, se trouvent successivement à 60°C, 260 et 620°C.

Le départ d'eau à 620°C s'accompagne d'une désorption d'oxygène. Pour interpréter ces résultats, ces auteurs proposent un mécanisme d'adsorption de l'eau sur les espèces adsorbées O^{2-} et selon la réaction :



Au moment de la désorption à 620°C, il y a départ de deux espèces avec une libération de deux électrons



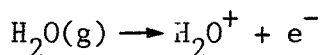
Dans l'hypothèse où les deux-électrons libérés par cette réaction, sont des porteurs de charge du réseau, on devrait avoir une augmentation de la conductivité électrique du matériau. En fait, aucune expérience de ce type ne semble pas avoir été réalisée à cette température. Par contre, Yamazoe et ses collaborateurs (11) ont étudié les effets électriques provoqués par des désorptions à plus basses températures. Pour ces auteurs, le spectre de l'eau est légèrement différent : une première espèce α se désorbe à 110°C et n'influence pas la conductivité électrique du dioxyde d'étain ; par contre, une deuxième espèce β qui se désorbe aux alentours de 450°C induit une brusque diminution de σ .

Dans une publication récente (12), Seiyama et ses collaborateurs proposent, quant à eux, trois mécanismes de l'adsorption de l'eau à la surface du dioxyde d'étain. On trouve notamment une forme d'adsorption appelée forme dissociative et qui s'exprime par la formation d'un couple d'hydroxyles à partir d'une

seule molécule d'eau. Dans ce cas, les sites d'adsorption sont à la fois des oxygènes de surface O^{2-} et des lacunes d'oxygène piégeant un ou deux électrons.

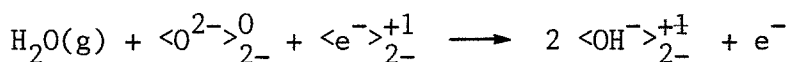
Selon la disponibilité des sites, l'adsorption d'une molécule d'eau se réalisera par un des trois mécanismes suivants :

- 1) Mécanisme d'une adsorption d'eau non dissociative avec transfert d'un électron :



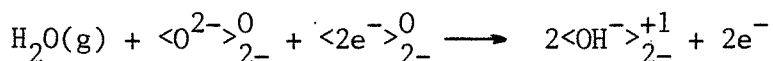
et dans ce cas, la variation du nombre de porteurs Δn s'exprime en fonction de la pression de la vapeur d'eau selon une relation du type $|\Delta n| \propto P_{H_2O}^{1/2}$

- 2) Mécanisme d'une adsorption d'eau dissociative avec transfert d'un seul électron :



$\langle e^- \rangle_{2-}^{+1}$ représente une lacune d'oxygène simplement ionisée, c'est-à-dire ne contenant qu'un seul électron et dans ce cas $|\Delta n| \propto P_{H_2O}^{1/3}$

- 3) Mécanisme d'une adsorption d'eau dissociative avec transfert de deux électrons :



$\langle e^- \rangle_{2-}^0$ représente une lacune d'oxygène non ionisée c'est-à-dire piégeant deux électrons et dans ce cas $|\Delta n| \propto P_{H_2O}^{1/4}$

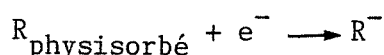
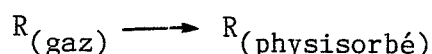
Ainsi, les lacunes d'oxygène ou les oxygènes de surface jouent un rôle privilégié au niveau des sites actifs d'adsorption, mais l'on peut aussi envisager que certaines impuretés ionisées en surface pourraient jouer un rôle semblable du fait qu'elles constituent des centres de fixation pour les porteurs libres.

I.3.3.4. Interactions entre le dioxyde d'étain et des gaz organiques

Souvent dangereux pour la santé de l'homme, ces gaz posent un important problème au niveau de leur détection. Or, nous avons vu que le dioxyde d'étain pouvait être utilisé pour la réalisation d'éléments sensibles à ces gaz. C'est pour cette raison que depuis quelques années, un certain nombre de laboratoires travaillent sur ce sujet.

En ce qui concerne l'interprétation du comportement électrique de ce matériau en présence de vapeur organique, il faut citer les travaux de Stassler et Reis (13). A partir de différents mécanismes d'adsorption ces auteurs proposent des lois de conductivité électrique en fonction de la pression du gas R. Nous allons présenter rapidement ces différents modèles.

- a) Le gaz R échange un électron avec le solide sans aucun processus intermédiaire et la réaction peut s'écrire :

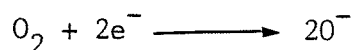


Dans l'hypothèse où le solide constitue un certain nombre de niveaux donneurs noté N_D supposé constant, en supposant que P_R est suffisamment grand, on obtient une loi du type

$$\sigma = \alpha P_R^{-1} \quad \text{avec} \quad (e^{-}) + (R^{-}) = N_D$$

- b) Le gaz R échange un électron avec le solide par l'intermédiaire de l'oxygène :

. L'oxygène concerné est un oxygène adsorbé sous la forme O^{-} , on a alors :

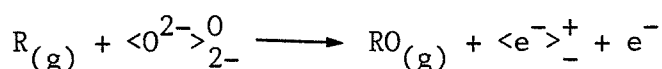


Dans ce cas $\sigma = \alpha P_R^{1/2}$, et il faut noter que l'espèce d'oxygène agit ici comme un catalyseur.

Cet aspect catalytique de l'oxygène de surface a été mis en évidence par Thorton et Harrison (14) avec le gaz monoxyde de carbone et par des expériences d'infrarouge.

. L'oxygène directement concerné est un oxygène du réseau qui se trouve en surface et qui est noté par $\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0$.

La réaction s'écrit alors :



Dans ce cas, on obtient une loi :

$$\sigma = \alpha P_R^{3/4}$$

Pour terminer, les auteurs envisagent un cas particulier en présence d'oxygène et de vapeur d'eau, ils obtiennent alors une loi du type :

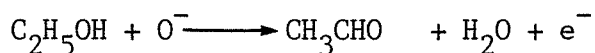
$$\sigma = \alpha (P_R P_{H_2O})^\beta \quad \text{avec} \quad \beta = 1/3$$

Il convient de signaler à cet effet que dans les travaux de Boyle et Jones (15), la présence de vapeur d'eau accroît l'augmentation de la conductivité électrique du dioxyde d'étain en présence du monoxyde de carbone.

Pour compléter cette étude bibliographique, il faut citer les travaux d'Ogawa et ses collaborateurs (5) qui s'attachent à étudier l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction des états de surface sur un matériau pulvérulent constitué par des petits grains soudés entre eux. Le matériau est alors formé par un assemblage des grains qui constituent des canaux où circulent les électrons. Etant donné la faible dimension des particules, les effets de charges d'espaces dues à la présence des gaz adsorbés sont importants et peuvent constituer des obstacles gênants au déplacement des porteurs majoritaires. La mobilité des porteurs se trouve diminuée lorsque le nombre des centres chargés est élevé et lorsque la taille des centres chargés augmente.

C'est le cas en particulier pour la décomposition des molécules organiques qui peuvent réagir avec les oxygènes de surface initialement chargés négativement pour donner des molécules d'eau neutres. Cela conduit à une augmentation apparente du diamètre des canaux de conduction et de la mobilité des porteurs μ_H (5). La figure I.6. illustre le mode de conduction électrique du dioxyde d'étain avant et après la décomposition de l'alcool éthylique.

Les expériences correspondantes ont été effectuées entre 150 et 250°C. Dans ce domaine de température, l'espèce d'oxygène O^- est prépondérante et la valeur calculée du diamètre de ce type de centre chargé est de l'ordre de 30 Å. La décomposition de l'alcool éthylique peut se traduire par l'équilibre suivant :



Pour résumer l'ensemble des résultats relatifs aux propriétés électriques du dioxyde d'étain en présence des gaz, nous avons reporté les mécanismes et les résultats essentiels dans le tableau n°2.

I.3.4. Comportements électriques du dioxyde d'étain traité chimiquement par le dioxyde de soufre

L'ensemble des résultats que nous venons de présenter concerne des phénomènes parfaitement réversibles sur du dioxyde d'étain pur. Or, certains gaz comme le dioxyde de soufre semblent réagir de façon irréversible avec le dioxyde d'étain pour donner naissance à de nouveaux états de soufre.

En effet, dans le cadre du développement des capteurs à gaz étudiés depuis de nombreuses années dans notre laboratoire, l'élaboration des éléments sensibles fabriqués à partir du dioxyde d'étain polycristallin a révélé qu'un traitement chimique à SO_2 transforme profondément les caractéristiques de ces détecteurs. Après le traitement, ceux-ci possèdent des propriétés électriques remarquables en présence de certains gaz.

Ainsi, cinq propriétés caractéristiques de ces détecteurs pourront être mises en évidence après un traitement de 15 minutes à 500°C sous 1000 ppm de SO_2 .

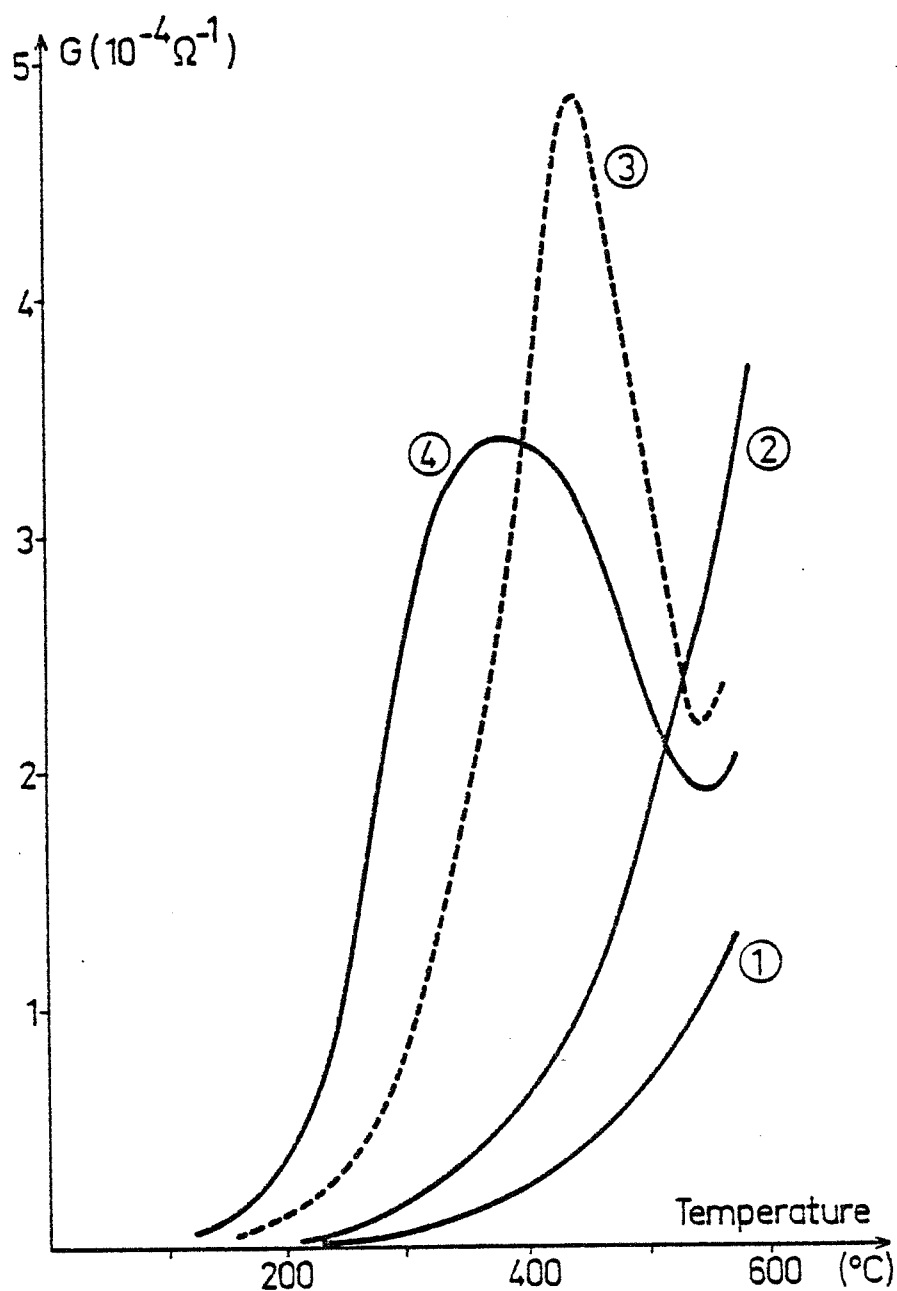


FIGURE I.7. Réponse électrique du capteur avec les composés organiques (vitesse de refroidissement $50^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)

- | | |
|--|---|
| 1 - air pur | 2 - CH_4 ou C_2H_6 (1000ppm) |
| 3 - C_2H_4 ou C_4H_{10} (0,7%) | 4 - nC_5H_{12} (1000ppm) |

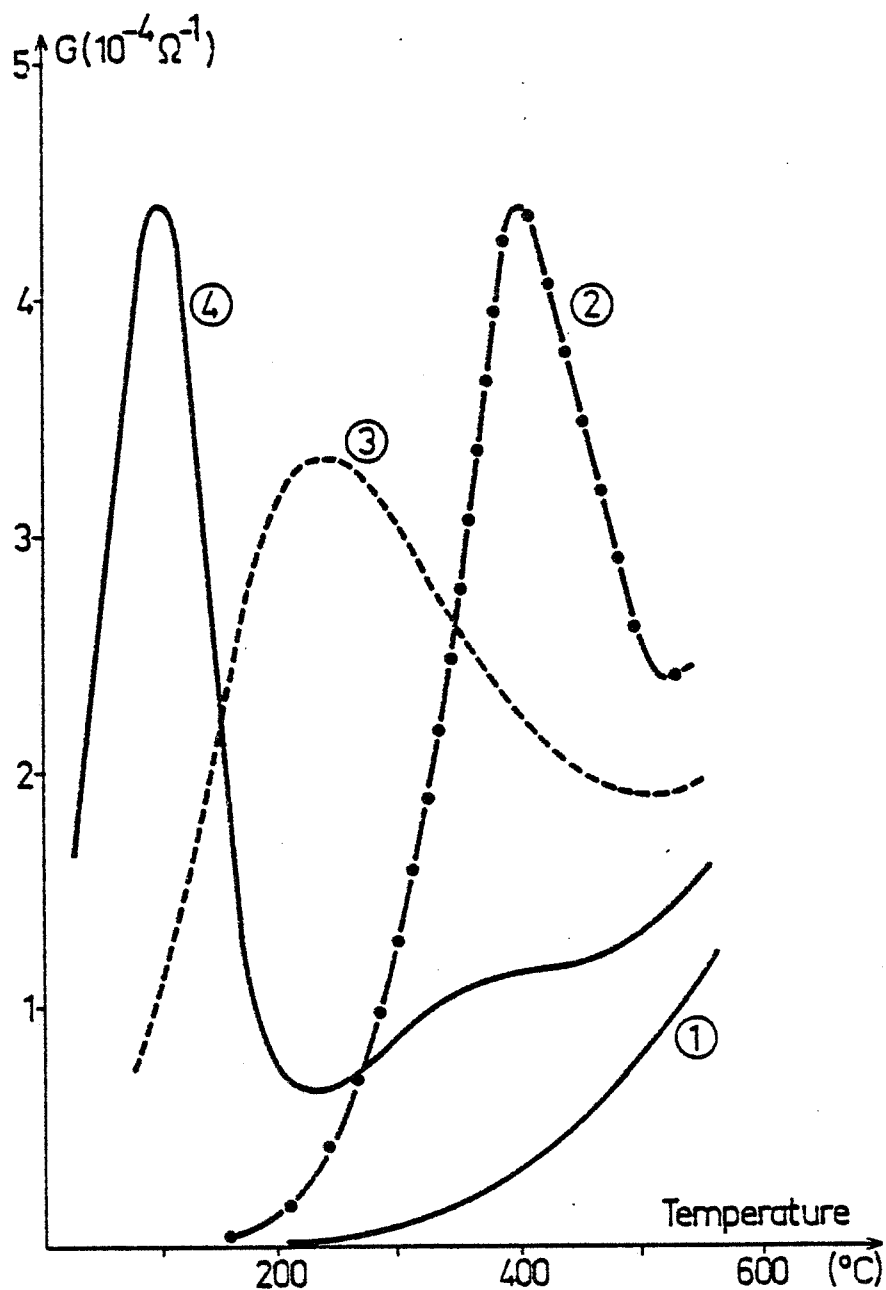


FIGURE I.8 : Réponse électrique du capteur avec des gaz inorganiques (vitesse de refroidissement : $50^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)

1 - Air ou NH_3 (300 ppm) ou CO_2 (50%) ou NO_x (50ppm) ou H_2O (80% RH)

2 - H_2 (500ppm) ou CO (3%) ou C_6H_6 (500ppm)

3 - SO_2 (1000ppm)

4 - H_2S (40ppm)

- 1°) Après le traitement, bien que la conductance électrique $G(\Omega^{-1})$ de l'échantillon sous air devienne beaucoup plus élevée, son allure exponentielle en fonction de la température reste sensiblement identique à celle de la courbe d'un échantillon traité (figure I.7.).
- 2°) Le matériau donne toujours une réponse électrique à l'action de SO_2 , mais ce gaz induit un maximum sur la courbe $G = f(T)$ et l'on constate que ce phénomène est réversible, c'est-à-dire que l'échantillon retrouve ses caractéristiques initiales dans une atmosphère non polluée.
- 3°) Le matériau reste toujours insensible à l'action de nombreux gaz, mais certains d'entre eux, à l'exemple de SO_2 , induisent un maximum sur la courbe $G = f(T)$ (figure I.8.) : 400°C pour le benzène et le monoxyde de carbone, 250°C pour le dioxyde de soufre. Par ailleurs à 100°C , avec H_2S , le signal électrique est amplifié de 50 fois par rapport à un échantillon non traité.
- 4°) Certains gaz comme le méthane, l'éthane induisent une conductance plus élevée, mais on ne trouve pas de pics sur la courbe $G = f(T)$.
- 5°) Le solide reste insensible à l'action de plusieurs gaz comme l'ammoniac, le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote ...

Ces résultats sont originaux et ils sont naturellement d'un intérêt pratique important pour la détection des gaz. On peut, en effet, obtenir des capteurs qui, selon leurs conditions d'utilisation, peuvent répondre d'une manière sélective vis-à-vis de certains gaz.

L'interprétation théorique de ces phénomènes s'avère toutefois relativement complexe et une partie des phénomènes observés semblent dépendre de la nature des contacts utilisés. Trois types de contacts ont été testés :

- 1°) Les contacts électriques sont réalisés avec des fils de platine qui sont collés au substrat à l'aide d'une pâte d'or (16,6).
- 2°) Les contacts électriques sont réalisés à l'aide des fils de platine incrustés dans le matériau.

3°) Les contacts électriques sont réalisés au moyen d'une couche mince d'or déposée sur notre échantillon par évaporation sous vide.

En présence de benzène, par exemple, et dans les deux premiers cas, on observe toujours une courbe $G = f(T)$ à maximum, mais il y a déplacement du pic vers les basses températures lorsque les contacts sont réalisés avec des fils de platine incrustés.

Dans le troisième cas, on n'observe aucun maximum, mais la conductivité électrique ne cesse de croître à mesure que la température diminue.

Ces phénomènes peuvent s'interpréter sur la base d'une barrière de potentiel à la jonction entre le dioxyde d'étain et l'électrode de mesure.

Lorsque le contact électrique est réalisé avec une pâte à l'or, on a une barrière relativement élevée et cela est dû à la présence d'oxyde de bismuth qui sert de fondant. L'effet de barrière est prépondérant à basses températures et il explique la partie descendante de la courbe $G = f(T)$ à maximum.

La courbe $G = f(t)$ à maximum peut donc être interprétée par la superposition d'un phénomène d'origine purement électrique (partie descendante de la courbe) et d'un phénomène d'origine purement chimique (partie ascendante).

L'aspect électrique étant partiellement résolu, notre laboratoire s'intéresse actuellement à la détermination des effets chimiques de surface liés aux traitements à SO_2 .

Un certain nombre d'expériences préliminaires par diffraction des rayons X ou par infrarouge permettent de considérer que l'origine de ces effets chimiques est relativement complexe et que certains états adsorbés à la surface du matériau comme les oxygènes ou les groupements hydroxyles peuvent jouer un rôle important.

C'est dans ce sens que nous avons entrepris une étude de caractérisation des espèces adsorbées à la surface du dioxyde d'étain en fonction du traitement thermique et gazeux auxquels il a été préalablement soumis. Pour cela, nous avons réalisé ou mis en oeuvre certaines techniques expérimentales comme la mesure du potentiel de surface, la thermodésorption et la microcalorimétrie.

CHAPITRE II

Chapitre II

METHODES EXPERIMENTALES

II.1. MESURE DES VARIATIONS DU POTENTIEL DE SURFACE ET MESURE DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

L'apparition des nouveaux états de surface à l'exemple des gaz adsorbés sur un solide peut conduire à l'apparition de charges superficielles. Dans le cas des solides semiconducteurs, ce phénomène se traduit généralement par une modification de la conductivité électrique et par l'existence d'une couche dipolaire à la surface. Cette couche dipolaire induit une barrière de potentiel et provoque une variation du travail de sortie des électrons ; c'est-à-dire une variation de l'énergie nécessaire pour expulser un électron du niveau de Fermi au niveau du vide.

Pour tenter d'aborder ces phénomènes électroniques complexes, un dispositif de mesure du potentiel de contact a été mis au point dans notre laboratoire qui dispose également d'un ensemble d'appareils de mesure pour la conductivité électrique. Le dispositif de mesure du potentiel de contact est un condensateur vibrant de type KELVIN-ZISMAN qui exploite une céramique piézoélectrique. Un ensemble électronique complet joue à la fois le rôle d'excitation de la céramique et le rôle de traitement du signal. La conception et la réalisation de cet appareil a été mis en oeuvre par J.P. Couput (7). Le dispositif initial était prévu pour travailler dans un domaine de température compris entre la température ambiante et 380°C.

L'étude de ces phénomènes électriques de surface fait nécessairement intervenir les propriétés de l'interface métal-semiconducteur. En conséquence, avant de présenter la technologie et les dispositifs expérimentaux concernant les deux paramètres électroniques que nous avons choisis d'étudier à savoir la conductivité électrique et le potentiel de surface, nous rappellerons les différents aspects de ces phénomènes qui sont nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des résultats expérimentaux.

II.1.1. Rappel sur les propriétés électroniques de l'interface métal - semiconducteur

On distingue deux sortes de contact électrique métal-semiconducteur : le contact établi par application directe du métal sur le semiconducteur et le contact réalisé par connexion par l'arrière.

II.1.1.1. Contact électrique établi par application directe

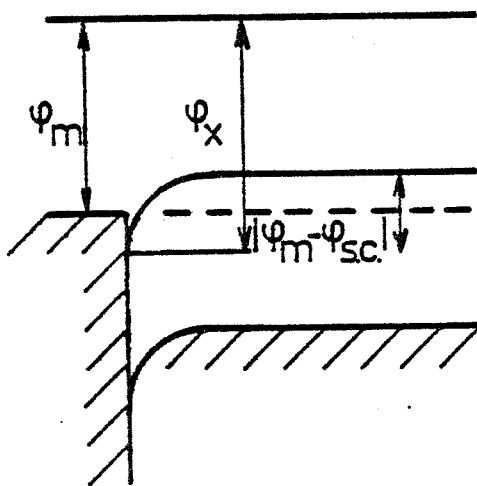
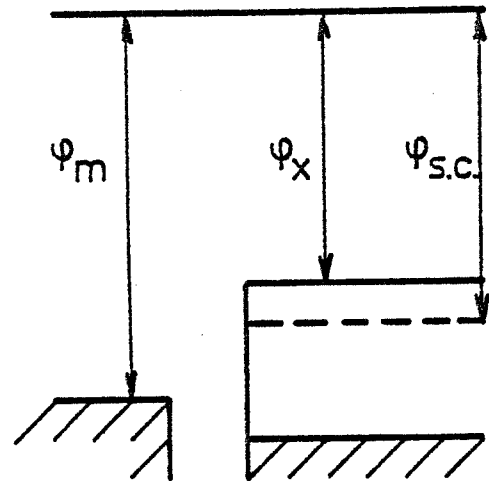
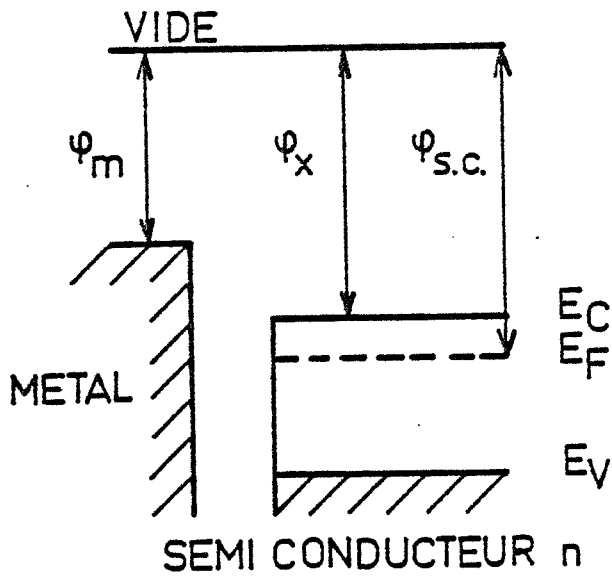
Lorsque le contact électrique entre un métal et un semiconducteur s'établit, leur différence de potentiel conduit à une migration des particules chargées du solide de faible travail d'extraction vers le solide possédant un travail d'extraction plus grand. Ce phénomène provoque une modification de la valeur du niveau de Fermi dans les deux corps et la migration des particules cessera lorsque deux niveaux auront même valeur.

Ainsi, deux solides en contact portent des charges opposées et il s'établit un champ électrique à l'interface après une redistribution des charges dans le volume du semiconducteur. Les propriétés de l'interface dépendent du mode de conduction du semiconducteur et de la valeur du potentiel d'extraction $\phi_{s.c.}$ des électrons du semiconducteur ainsi que celle du métal ϕ_m .

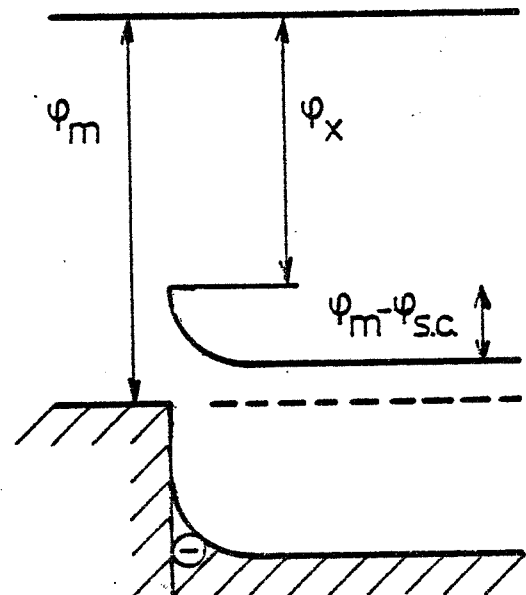
Les schémas a et b de la figure II.1. illustrent les différentes propriétés du contact par application directe d'un métal sur un semiconducteur du type n. Deux types de contact peuvent alors se présenter :

- un contact électrique appelé contact ohmique lorsque la concentration des électrons libres est plus élevée à l'interface que dans le volume. La composition du courant électrique, qui traverse le système et qui est la conséquence d'un champ électrique extérieur reste la même au contact et dans le volume du semiconducteur.
- un contact appelé contact de Schottky, lorsqu'à l'interface métal - semiconducteur, il apparaît une zone d'appauvrissement en électrons libres. Dans ce cas, les électrons ne peuvent plus circuler librement dans cette zone.

a) Considérons le cas où le potentiel d'extraction moyen des électrons d'un semiconducteur $\phi_{s.c.}$ est supérieur au potentiel ϕ_m du métal. Après la réalisation du contact électrique, un flux d'électrons tend à se déplacer du métal



a) CONTACT OHMIQUE



b) CONTACT SCHOTTKY

Figure II.1. : Diagramme de bande d'un semi-conducteur au niveau d'un contact métal-semiconducteur de type n (contact direct).

vers le semiconducteur et lorsque le niveau de Fermi dans le volume du semiconducteur est à la même valeur que celui du métal, la migration est terminée. A la surface du semiconducteur pour l'abscisse $x = 0$, la position de la bande de conduction se situe toujours au même niveau du potentiel ϕ_{χ} . On observe donc une accumulation des électrons à l'interface et les bandes d'énergie s'incurvent vers le bas.

Si l'on applique une tension électrique aux bornes du système, les électrons n'ont pas de barrière à franchir car à l'interface la concentration des électrons libres est élevée. Ils circulent alors librement dans cette zone et l'on a un contact ohmique.

b) En revanche, dans le cas où $\phi_{s.c.}$ est inférieur à ϕ_m , les électrons du semiconducteur n passent dans le volume du métal. Il apparaît donc une zone d'appauvrissement des électrons libres à l'interface et les bandes d'énergie s'incurvent vers le haut.

Pour établir un courant électrique, les électrons libres doivent acquérir un potentiel plus grand que la valeur de la barrière d'énergie. Ce type de contact est appelé contact de Schottky.

La hauteur de la barrière mesurée depuis le niveau de Fermi est donnée par la relation :

$$e V_B = e (\phi_m - \phi_{\chi s.c.})$$

Dans ce cas, la conduction électronique peut s'établir dans le sens métal-semiconducteur lorsque les électrons traversent la barrière et se trouvent dans la bande de conduction du semiconducteur. Il suffit donc que les électrons possèdent un potentiel supérieur au potentiel interne V_{Bi} pour que la conduction soit possible :

$$e V_{Bi} = e (\phi_m - \phi_{s.c.})$$

Ainsi, chaque couple métal semiconducteur possède une valeur de barrière interne spécifique.

Nous venons d'examiner le cas du contact électrique par l'application directe du métal sur un semiconducteur du type n et cela peut être réalisé par

exemple par une évaporation du métal sur le semiconducteur. Des raisonnements analogues peuvent être appliqués au semiconducteur du type p et l'ensemble des résultats est consigné dans le tableau suivant.

MODE DE CONDUCTION DU SEMICONDUCTEUR	VALEUR DES POTENTIELS	NATURE DU CONTACT
n	a) $\phi_m < \phi_{s.c.}$	contact ohmique
	b) $\phi_m > \phi_{s.c.}$	contact de Schottky
p	a) $\phi_m < \phi_{s.c.}$	contact de Schottky
	b) $\phi_m > \phi_{s.c.}$	contact ohmique

II.1.1.2. Contact électrique réalisé avec une connection par l'arrière

Nous venons de déterminer les propriétés électroniques des contacts électriques réalisés par l'application directe du métal sur le semiconducteur. Elles nous permettent de comprendre les phénomènes concernant la migration des particules chargées et la conduction à l'interface métal-semiconducteur réalisée avec une connection par l'arrière nous semble très utile pour interpréter les phénomènes observés au cours de la mesure du potentiel de contact de Kelvin. Dans ce cas, le terme "contact" s'applique au condensateur formé par le rapprochement du métal et du semiconducteur.

II.1.1.2.1. Propriétés de l'interface

Lorsque un semiconducteur du type n et un métal sont placés dans le vide et sans liaison électrique, leurs niveaux de Fermi designés respectivement par $\phi_{s.c.}$ et ϕ_m sont constants. Dans le cas du schéma a de la figure II.2. ; $\phi_{s.c.}$ est inférieur à ϕ_m . Comme précédemment, si l'on établit une connection électrique entre les deux solides, l'équilibre thermodynamique tend à aligner les niveaux de Fermi. Lorsqu'une connection électrique est établie par l'arrière, le transfert des électrons conduit alors à la présence des deux solides ayant des charges de surface opposées. Si les deux solides sont rapprochés, il forme un condensateur et il apparaît entre les deux électrodes du condensateur, un champ électrique résultant de la différence du potentiel V_{cp} entre les deux surfaces.

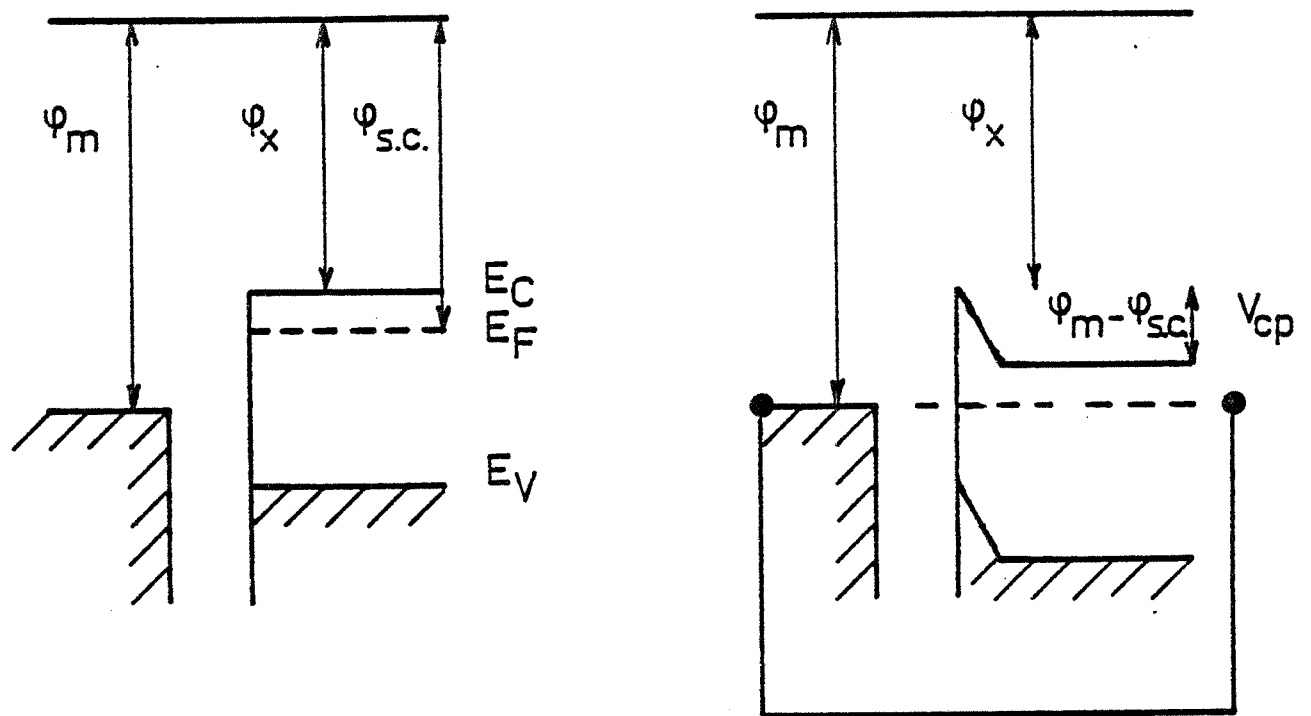


Figure II.2. : Diagramme de bande d'un semi-conducteur au niveau d'un contact métal-semiconducteur de type n (contact par l'arrière).

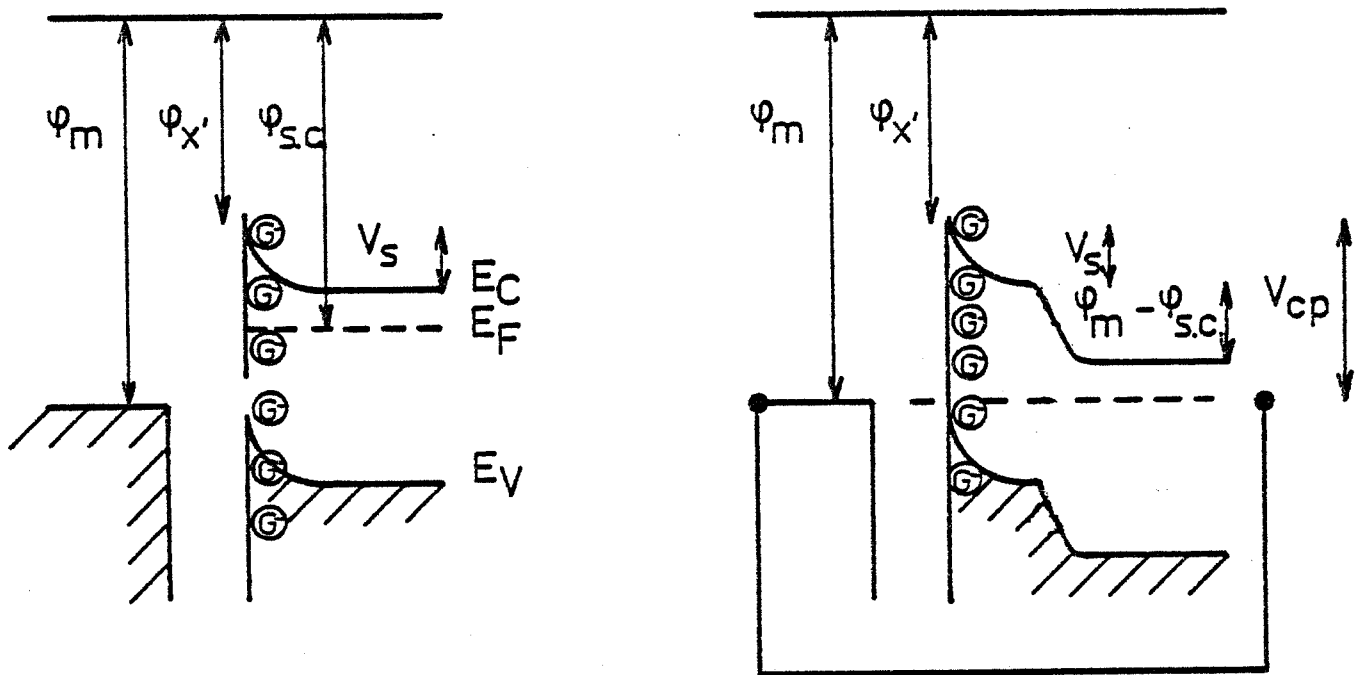


Figure II.3. : Modification du potentiel de surface d'un semi-conducteur en présence d'un gaz accepteur avant et après contact par l'arrière.

Le potentiel de contact V_{cp} a pour valeur : $V_{cp} = \phi_m - \phi_{s.c.}$

Dans la réalité, cette relation simple est rarement vérifiée puisque la surface d'un semiconducteur est composée de nombreux états de surface, notamment des espèces adsorbées et chargées. La valeur du potentiel de contact devient plus grande ou plus petite en fonction de la quantité et de la charge de ces espèces.

Le condensateur formé peut être représenté par le schéma de la figure II.3. Dans ce cas ϕ_χ représente le potentiel d'entraînement d'un électron situé à la surface dans la bande de conduction du semiconducteur et V_S représente le potentiel de surface dû à l'adsorption d'un gaz accepteur.

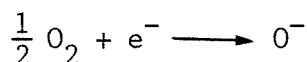
Ainsi, lors de l'adsorption d'un gaz, la valeur capacitive du condensateur varie. On peut alors analyser la quantité de gaz adsorbé et la nature des échanges électroniques entre le gaz et le semiconducteur ($G + e^- \rightarrow G^-$ ou $G \rightarrow G^+ + e^-$).

La variation du potentiel de contact après l'adsorption des gaz s'écrit : $\Delta V_{cp} = V_S$.

Compte tenu de ces résultats nous allons présenter les divers cas d'adsorption des gaz.

II.1.1.2.2. *Etude des divers cas d'adsorption*

a) Tout d'abord, nous étudierons le cas où un atome G s'adsorbe sous la forme d'un ion négatif G^- sur un semiconducteur n (figure II.4.). C'est l'exemple de l'adsorption de l'oxygène sous la forme O^- sur le dioxyde d'étain.



Un électron de la bande de conduction vient s'associer à l'atome adsorbé et forme un centre négatif de surface. Au fur et mesure de la croissance de la quantité des centres chargés, les bandes d'énergie du semiconducteur de type n s'incurvent vers le haut. On obtient alors une zone d'appauvrissement en électrons de surface et il devient de plus en plus difficile d'amener des électrons de la bande de conduction aux atomes adsorbés.

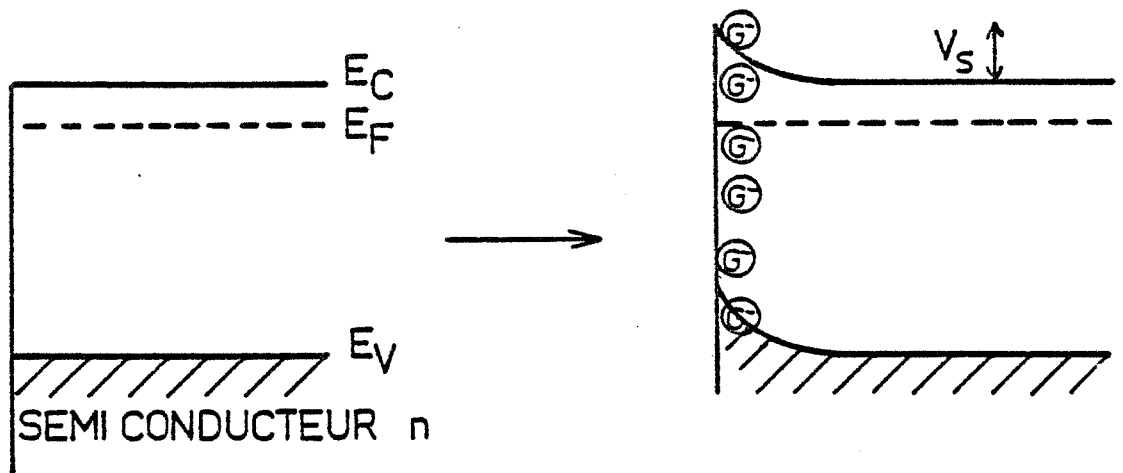


Figure II.4. : Influence de la présence d'un gaz accepteur sur la courbure de bande d'un gaz accepteur d'un semi-conducteur de type n.

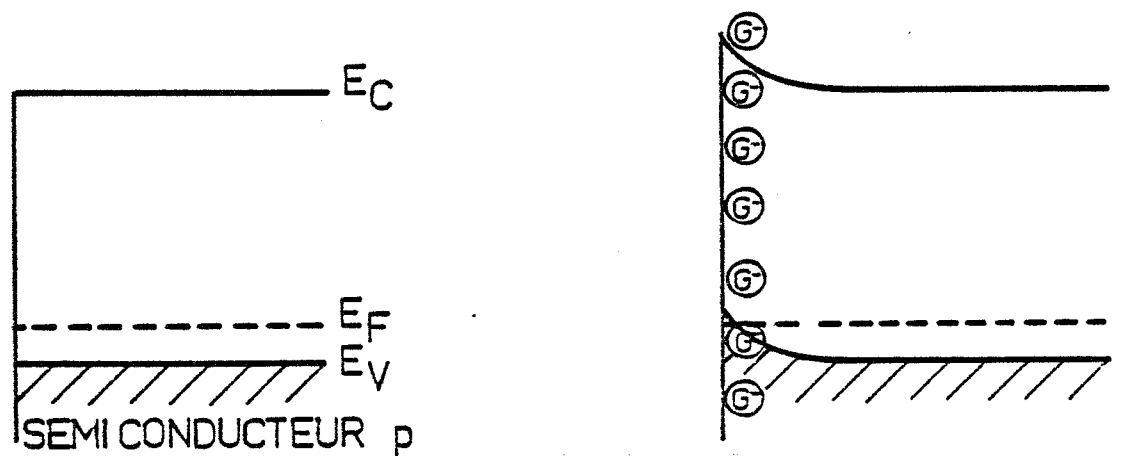


Figure II.5. : Influence de la présence d'un gaz accepteur sur la courbure de bande d'un semi-conducteur de type p.

En conséquence, il va donc s'établir un équilibre à cause de l'existence d'une couche dipolaire à la surface du semiconducteur et la conductivité électrique du semiconducteur diminuera.

b) Sur un semiconducteur du type p, si l'atome G adsorbé en s'ionisant devient un centre négatif de surface G^- , cette réaction conduit à un piégeage des électrons qui viennent de la bande de valence. Ainsi, la concentration des trous se trouve augmentée et la conductivité électrique devient plus élevée.

Il s'établit, dans ce cas, une accumulation des centres négatifs à la surface du semiconducteur et les bandes d'énergie s'incurvent vers le bas (figure II.5.).

c) Considérons maintenant le cas d'un atome G qui est susceptible de s'adsorber sur un semiconducteur du type n, sous forme d'un centre positif G^+ .

Il est possible de raisonner de façon analogue que précédemment et les bandes d'énergie s'incurvent vers le bas. Mais dans ce cas, la conductivité électrique devient plus faible.

d) Enfin, s'il s'agit de l'adsorption d'un atome G avec la capture d'un trou de la bande de valence et l'ion se trouve sous la forme d'un centre positif G^+ . Les bandes d'énergie du semiconducteur du type p s'incurvent vers le bas et la conductivité électrique diminue.

II.1.1.2.3. *Relation entre les variations du potentiel de surface V_S et le nombre d'atomes adsorbés*

Par souci de simplification, nous examinerons uniquement le cas de l'adsorption d'un atome G avec la capture d'un seul électron de la bande de conduction d'un semiconducteur du type n. L'ion adsorbé est sous la forme d'un centre négatif G^- et les bandes d'énergie s'incurvent vers le haut avec une hauteur V_S .

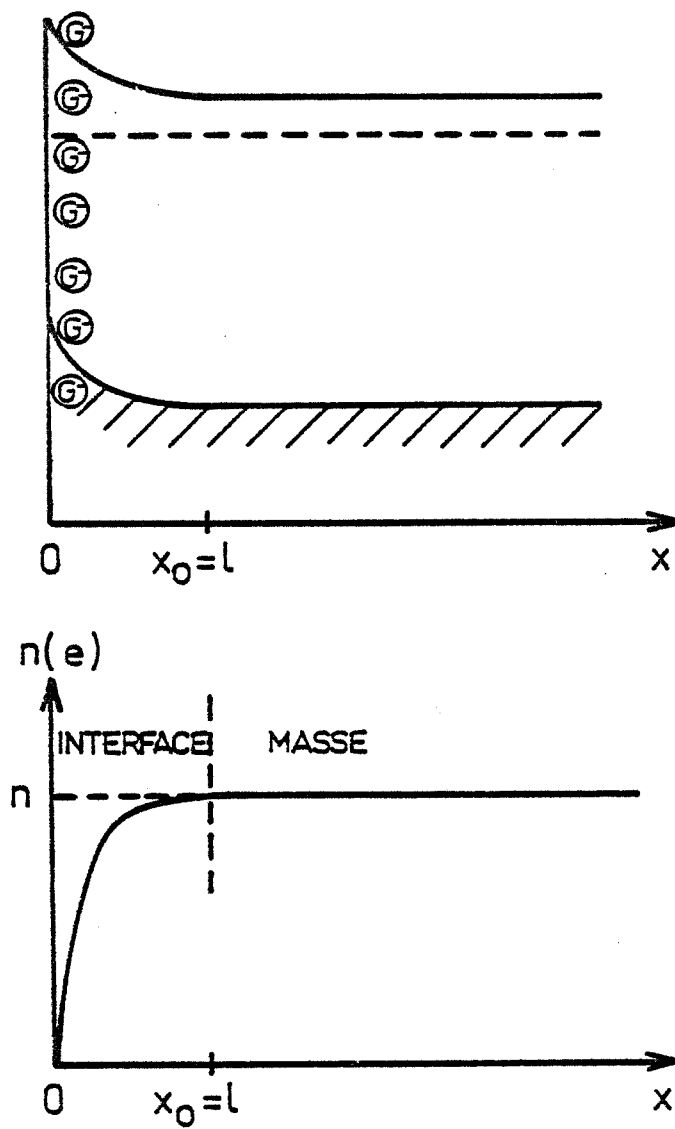


Figure II.6. : Profil de concentration des électrons dans un semi-conducteur de type n en présence d'un gaz accepteur.

Comme nous pouvons le constater sur la figure II.5., l'accumulation des ions négatifs G^- a provoqué une zone d'appauvrissement en électrons sur une profondeur $x_0 = 1$.

La zone de charges d'espace possède alors une densité de charge et un potentiel $V_S(x)$ si l'on considère que tous les plans parallèles à la surface sont des plans équipotentiels et que la valeur $V_S(x)$ ne dépend que de la profondeur x .

Les conditions aux limites s'écrivent :

$$\begin{aligned} & - \text{pour } x = 0, \quad V_S(0) = V_S \\ & - \text{pour } x = 1, \quad V_S(1) = 0 \quad \text{et} \quad \frac{d V_S(1)}{dx} = 0 \end{aligned}$$

On sait que dans une région où règne d'une charge d'espace on peut utiliser l'équation de Poisson, à savoir :

$$\frac{\partial^2 V_S(x)}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad \text{où } \epsilon : \text{la permétabilité diélectrique de cette zone}$$

La résolution d'une telle équation s'avère généralement complexe. Wolkeinstein (17) a proposé une solution générale permettant de relier la variation du potentiel de surface d'un semiconducteur à la quantité des espèces adsorbées. Parallèlement à ce travail de nombreuses méthodes d'approximation ont été proposées par différents auteurs (18) (19) (20). Nous retiendrons l'hypothèse qui consiste à considérer la charge d'espace comme une constante en fonction de x et qui peut se justifier par une importante ionisation des centres donneurs.

Dans ces conditions et si n représente la concentration des niveaux donneurs, on aura :

$$\begin{aligned} \rho &= e n \quad \text{pour } 0 < x < 1 \\ \text{et } \rho &= 0 \quad \text{pour } x = 0 \end{aligned}$$

On intègre l'équation de Poisson et on applique les conditions aux limites pour déterminer les constantes, on obtient :

$$V_S(x) = \frac{\rho}{2\epsilon} (1 - x)^2$$

A la surface, la valeur du potentiel de surface est donnée par la relation :

$$V_S(0) = V_S = \frac{\rho}{2\epsilon} l^2$$

Si chaque atome adsorbé capture un seul électron, le nombre des atomes adsorbés par unité de surface, N_S est égal au nombre de charges superficielles :

$$N_S = l n_e(1) = l n \quad \text{ou} \quad l = \frac{N_S}{n}$$

Enfin, si nous substituons la valeur de ρ et de l dans l'expression du potentiel de surface, on obtient :

$$V_S = \frac{\rho}{2\epsilon} l^2 = \frac{e.n.}{2\epsilon} \frac{N_S^2}{n^2} = \frac{e}{2\epsilon n} N_S^2$$

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la variation de contact V_{cp} est égale au potentiel de surface V_S . Nous obtenons donc :

$$\Delta V_{cp} = V_S = \frac{e}{2\epsilon n} N_S^2$$

II.1.2. Le condensateur vibrant ; le dispositif expérimental

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la mise en contact d'un métal et d'un semiconducteur provoque une différence de potentiel V_{cp} à l'interface des deux solides et que cette valeur est égale à $|\phi_m - \phi_{s.c.}|$. Lorsque le système métal-semiconducteur se trouve dans une atmosphère gazeuse, il apparaît une variation du potentiel de contact ΔV_{cp} due à la présence des gaz adsorbés à la surface du semiconducteur. Dans l'hypothèse où le potentiel du métal ne varie pas, cette différence peut être évaluée approximativement à la variation du potentiel de surface du semiconducteur V_S . Nous avons vu également que cette variation est une fonction croissante du nombre des molécules de gaz adsorbés N soit :

$$V_S = \Delta V_{cp} = f(N)$$

Avec une liaison électrique réalisée par l'arrière, la méthode du condensateur vibrant semble être une méthode appropriée à la mesure des propriétés

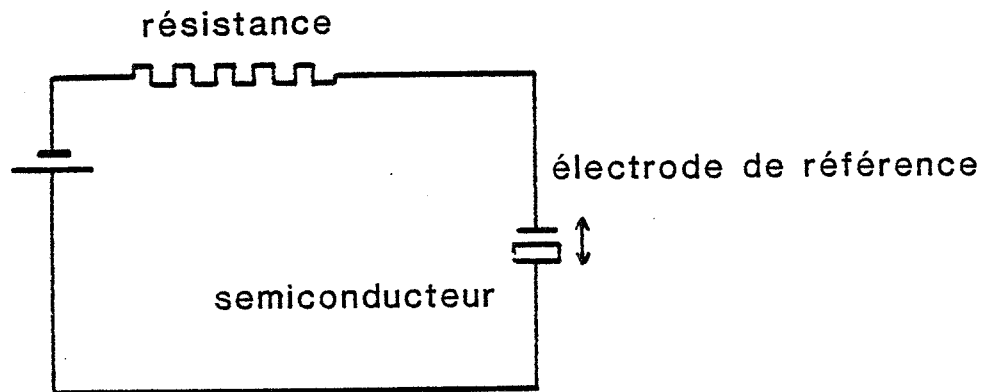


Figure II.7. : Principe de détection de la variation du potentiel de contact par un condensateur vibrant.

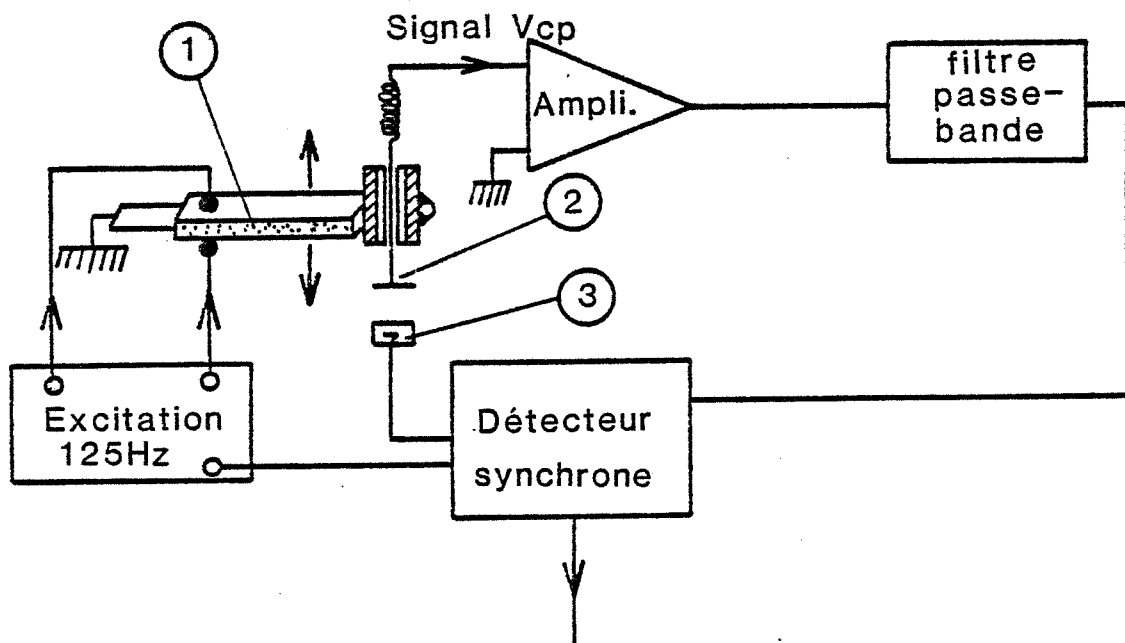


Figure II.8. : Schéma du dispositif expérimental de mesure du potentiel de contact.

- 1)Batonnet céramique piézoélectrique.
- 2)Electrode de référence en or.
- 3)Echantillon.

électriques de la surface d'un semiconducteur placé dans un environnement gazeux.

La figure II.7. représente le principe de la détection de la variation du potentiel de contact ΔV_{cp} par un condensateur vibrant qui apparait comme un générateur de courant.

Dans cette méthode, on annule le courant i circulant dans le système en appliquant une tension $U_o = V_{cp_o}$. On peut alors obtenir les informations concernant l'interface du système en mesurant la tension d'opposition U . Il s'agit donc d'une méthode dynamique et un certain nombre de signaux parasites, comme les courants induits par des champs électromagnétiques ou diélectriques extérieurs qui peuvent perturber la mesure. Pour éviter ce genre de phénomènes, on module le courant i dans le système en faisant vibrer l'électrode de référence à une fréquence f différente des fréquences des champs parasites.

Le signal peut alors être filtré et enregistré à partir d'une détection synchrone calée sur la valeur de la fréquence des vibrations de l'électrode de référence.

II.1.2.2. Avantages et inconvénients d'une telle méthode

La plupart des méthodes, qui nous permettent de déterminer le potentiel de surface d'un solide, fonctionnent sous un vide poussé. Or, les phénomènes concernant l'interaction entre des gaz et le dioxyde d'étain, se réalisent pratiquement sous la pression atmosphérique. C'est pourquoi le condensateur vibrant est une méthode appropriée à la mesure de l'évolution du potentiel de surface sous une pression partielle de gaz.

Si le principe de la mesure par un condensateur vibrant paraît relativement simple, on rencontre par contre de nombreuses difficultés pour sa mise en oeuvre.

- Problèmes des vibrations

La modulation de la capacité d'un condensateur est nécessaire à l'élimination par filtrage électronique des effets parasites. Nous savons qu'il existe en permanence dans notre environnement un champ électromagnétique induit par le courant de 50 Hertz du secteur. Pour pouvoir filtrer cet effet, l'électrode de référence vibre à une fréquence généralement supérieure à la

fréquence de 50 Hertz. Le signal électrique recueilli peut être filtré dans un premier temps par un circuit électronique et l'on traite finalement le signal de sortie avec un détecteur synchrone. La fréquence de référence doit être à la même fréquence que celle des vibrations. Pour réaliser le mouvement alternatif de l'électrode de référence, plusieurs auteurs (21) (22) ont proposé un dispositif électromécanique qui est souvent encombrant. De notre côté, un dispositif original a été mis en oeuvre (7) et la méthode choisie consiste à fixer l'électrode de référence à une céramique piézoélectrique RTC PXE 5N de faibles dimensions. On obtient alors une vibration stable dont l'amplitude est facilement réglable.

- Choix du matériau pour l'électrode de référence

Le signal recueilli est proportionnel à la différence de potentiel de contact entre le matériau de référence et l'échantillon à analyser. Pour observer le phénomène relatif à notre échantillon, il est préférable de prendre un matériau de référence possédant un potentiel de surface invariable. Ainsi, l'utilisation des métaux nobles tels que l'or et le platine peut satisfaire cette condition.

- Problème des capacités parasites

La présence de différentes parois à proximité du condensateur peut induire des interactions capacitives dans le signal électrique détecté. Le signal du potentiel de surface est alors noyé dans un niveau de bruits parasites important. Plusieurs auteurs ont démontré que ce niveau augmente linéairement avec la distance moyen des électrodes et avec l'amplitude maximale des vibrations (23). Lorsqu'on relie l'électrode de référence et les parois se trouvant à sa proximité, les effets capacitifs parasites s'annulent et cela permet d'obtenir le signal propre du potentiel de contact du système.

II.1.2.2. Le dispositif expérimental (7)

Un dispositif expérimental de mesure du potentiel de contact a été mis en oeuvre dans notre laboratoire et il comprend (figure II.8) :

- un ensemble électronique d'excitation à 125 Hertz et un système de détection .
- un système porte-échantillon incrusté dans un bloc en acier où se

logent deux résistances électriques permettant de porter le bloc jusqu'à la température de 380°C

- un système porte-échantillon de référence qui est constitué d'une céramique piézoélectrique dont l'une des deux extrémités porte une tige en platine. L'électrode de référence en or pur est soudée à la base de cette tige.

- Ensemble électronique de commande et de détection

Une unité électronique d'excitation à 125 Hertz alimente les deux faces de la céramique et permet à l'ensemble céramique électrode de référence de vibrer à la fréquence de 125 Hertz. Il apparaît alors dans le circuit de mesure un courant alternatif contenant les informations du potentiel de contac. Pour traiter ce signal, un préamplificateur de courant a été fabriqué d'après un schéma fourni par Pouvil et Palau (25). Le signal amplifié se trouve sous la forme d'une tension alternative contenant toujours les informations du potentiel de contact ΔV_{cp} . un filtre passe-bande élimine dans un premier temps certains signaux parasites et envoie le signal filtré à l'entrée d'un détecteur synchrone PAR 128A. Finalement, à la sortie du détecteur, on obtient uniquement une tension continue proportionnelle à la valeur V_{cp} . Les signaux parasites ayant des fréquences différentes de celle de la céramique des vibrations de l'électrode de référence sont éliminés par le détecteur synchrone.

- Porte-électrode de référence

L'électrode de référence en or pur se présente sous la forme d'une feuille mince rectangulaire et de 10 mm^2 de surface. Elle est soudée à l'extrémité d'une tige en platine gainée par un tube en alumine. Nous avons introduit cette gaine dans un tube en acier inoxydable et nous avons relié ce tube à la masse. La connexion électrique entre l'électrode de référence et le préamplificateur est réalisée au moyen d'un ressort conducteur électrique très fin et léger afin que le mouvement des vibrations ne soit pas perturbé.

Finalement, le tube en acier inoxydable est collé à une extrémité d'une céramique piézoélectrique PXE 5N RADIOTECHNIQUE. Pour une vibration à 125 Hertz, la longueur de la céramique doit être de 20 mm.

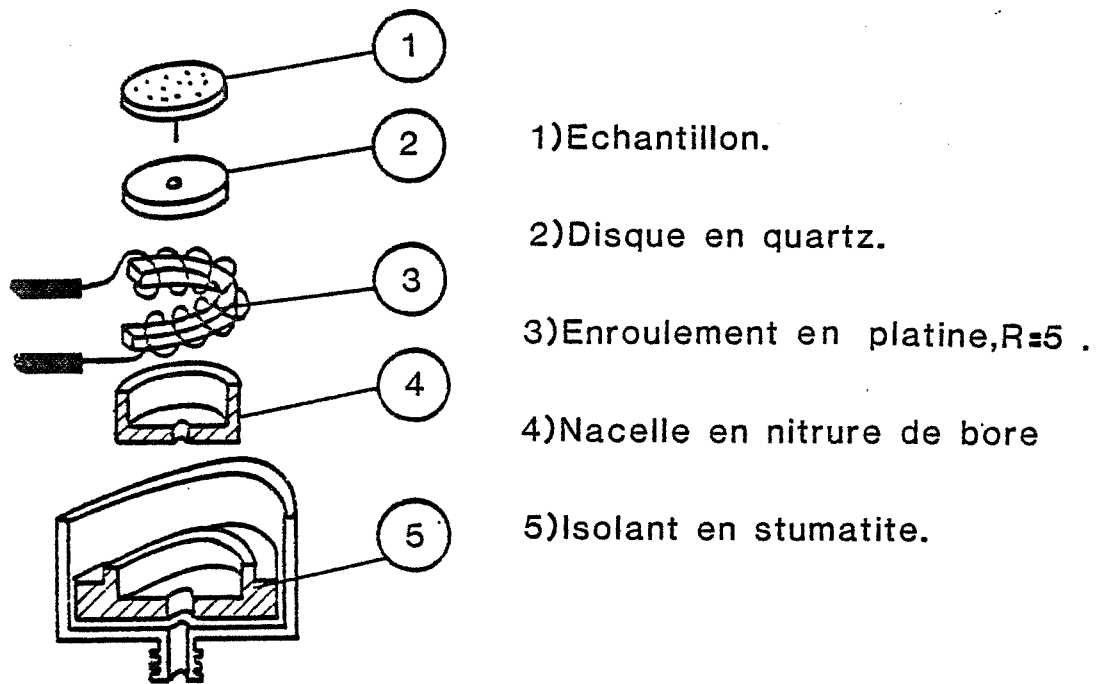


Figure II.9.: L'ensemble des pièces du nouveau four.

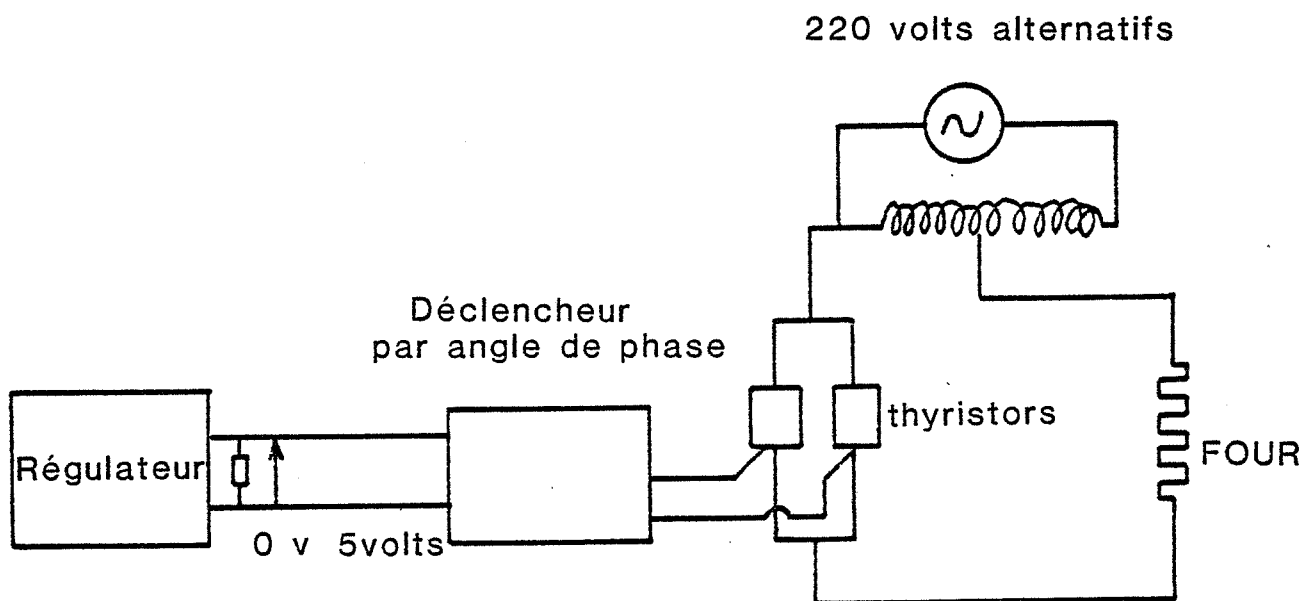


Figure II.10.:Schéma électrique de régulation du nouveau four.

- Porte-échantillon

Un bloc d'acier inoxydable chauffé par deux résistances électriques sert de porte-échantillon et permet d'obtenir une température de fonctionnement maximale de 380°C. En fait, la valeur de cette température s'est rapidement avérée trop faible pour nos investigations sur le dioxyde d'étain et nous avons du réaliser un nouveau type de four à faible inertie thermique.

La figure II.9 illustre l'ensemble des pièces du nouveau four qui comprend :

- un disque en quartz (2) de diamètre de 12 mm qui sert à l'isolation électrique de l'échantillon (1)
- un enroulement chauffant de fil de platine dont la résistance totale est de 5Ω (3)
- une nacelle en nitrure de bore (4) réputé bon isolant électrique ($> 10^{11} \Omega\text{cm}$)
- une pièce en stumatite encastrée dans un support en acier inoxydable. cette pièce assure l'isolation thermique entre le four et la pièce support.

Avec le nouveau four, l'échantillon à analyser est déposé sur le disque en quartz et sa température maximale de fonctionnement peut atteindre alors 550°C sous air.

La régulation du four est assurée par un régulateur CORECI MICROCOR qui délivre un courant de sortie situé entre 0 et 20 mA. Pour transformer ce courant en tension, une résistance de 250Ω est connectée à la sortie du régulateur et nous obtenons alors une tension comprise entre 0 et 5 volts. Ensuite, cette tension est utilisée pour commander un déclencheur THOMSON à impulsions électriques. Une série d'impulsions dont le nombre est proportionnel à la tension de commande, permettent de piloter l'ouverture des phases des deux thyristors.

Une tension alternative de 12 volts est branchée en série avec la résistance du four et avec les thyristors. Elle est délivrée par un transformateur avec une tension primaire de 220 volts du secteur. On doit choisir un transformateur à grande puissance car le courant maximal du four peut atteindre 3 ampères.

II.1.2.3. Procédure expérimentale

L'échantillon de dioxyde d'étain se présente sous la forme d'une pastille en poudre frittée dans laquelle est incrusté un fil électrique en platine. On le dépose sur le porte-échantillon et on fait passer le fil à travers les trous ménagés au milieu de différentes pièces du four. On connecte ensuite le fil conducteur à l'électronique de détection.

Les vibrations de l'électrode de référence induisent l'apparition d'un courant électrique dans le circuit de mesure. L'amplitude du courant détecté dépend de l'amplitude des vibrations et de la distance moyenne entre les deux électrodes. Nous avons fixé respectivement la tension d'excitation de la céramique et la distance inter-électrodes à 1 volt et à 2 dixièmes de millimètre.

La tension d'excitation et le signal recueilli après le filtrage sont surveillées en permanence sur l'écran d'un oscilloscope à deux voies. L'enregistrement du signal en tension continue délivré par le détecteur synchrone est réalisé au moyen d'une table traçante à très grande indépendance d'entrée.

II.1.3. Analyse de l'adsorption des gaz sur le dioxyde d'étain par des mesures de la conductivité électrique

Nous avons vu dans le paragraphe I.1.1.2.2. que l'adsorption des gaz sur un semiconducteur peut modifier la forme de la bande de conduction à la surface et que les molécules de gaz peuvent retenir près d'elles un ou plusieurs électrons pour former des centres chargés. La conductivité électronique de surface se trouve alors augmentée ou diminuée, et cela dépend de la nature du semiconducteur ainsi que de l'espèce gazeuse adsorbée.

L'appareillage utilisé pour réaliser une telle mesure comprend essentiellement un pont de mesure Wayne-Kerr qui utilise une tension alternative à une fréquence de 1592 Hertz. Le signal proportionnel à la conductance de l'échantillon est délivré de façon continue et il nous permet de suivre l'évolution de la conductance de l'échantillon pendant une expérience d'adsorption des gaz.

Pour étudier la conductance électrique propre de l'échantillon, nous avons déposé deux couches minces d'or sur notre échantillon initialement mis sous forme de pastille. Cette pastille est obtenue par compression d'une poudre du dioxyde d'étain sous une pression de 2 tonnes/cm² et par frittage à 500°C sous air. Deux pinces en acier inoxydable permettent de presser mécaniquement les

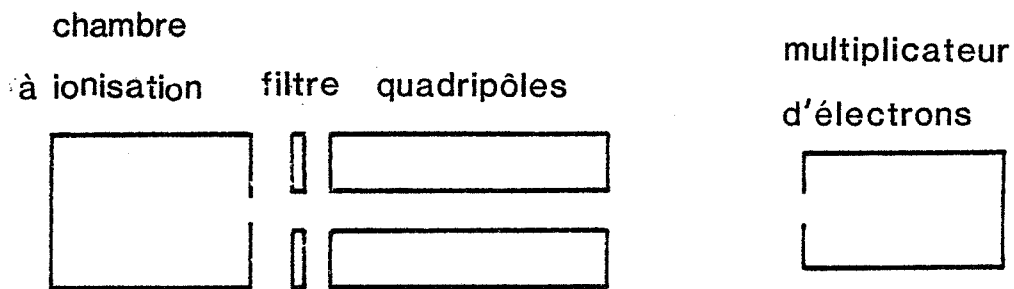


Figure II.11. : Schéma de principe d'un spectromètre de masse quadripolaire.

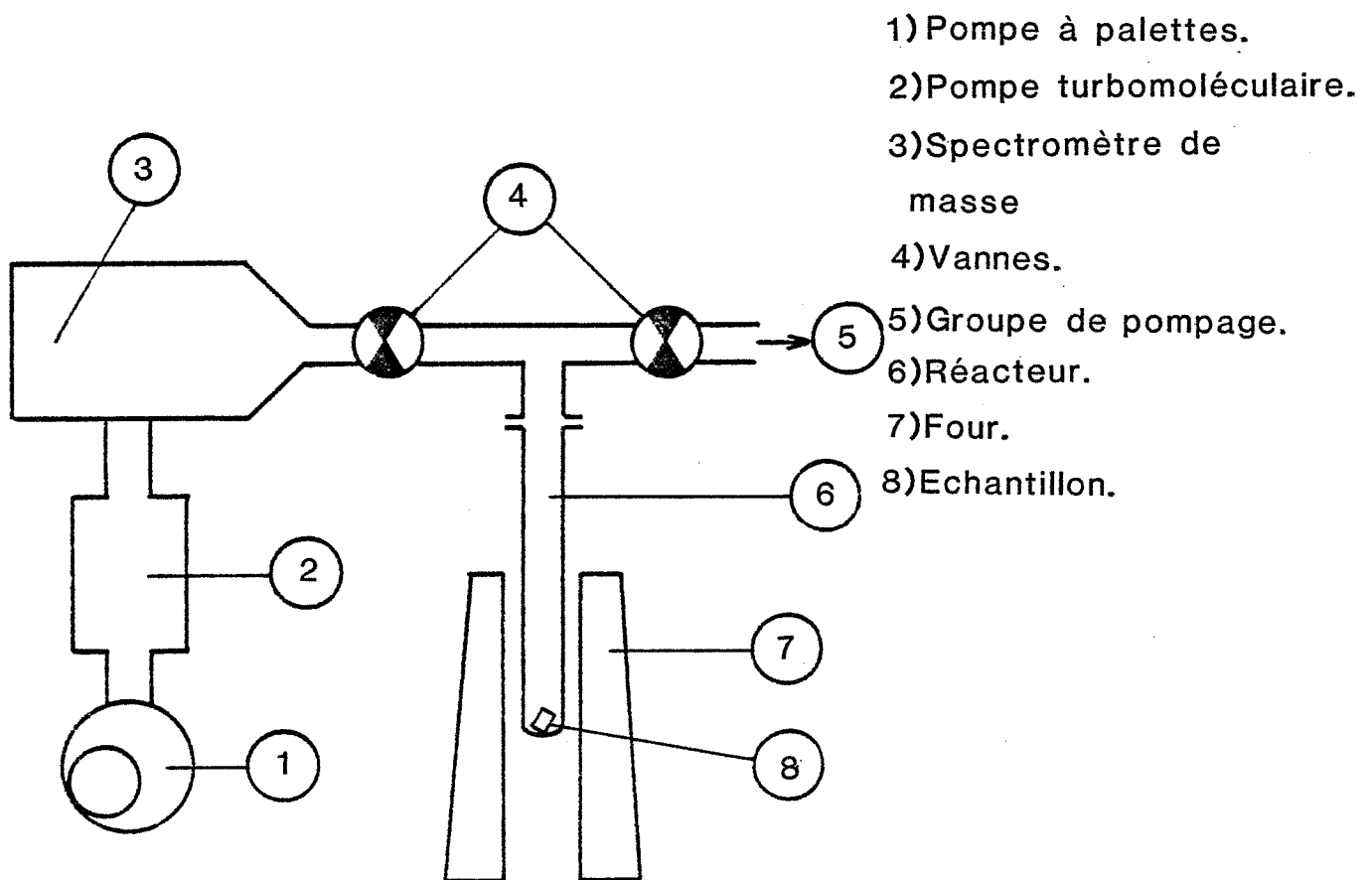


Figure II.12. : Montage expérimental de désorption.

deux électrodes constituées par deux feuilles minces en or sur les couches d'or déposées.

L'échantillon est placé sur un bloc d'acier où sont logées des résistances électriques. Ces résistances constituent les éléments chauffants du porte - échantillon et la température maximale de fonctionnement se situe aux alentours de 550°C.

L'ensemble résistance-échantillon est placé dans un réacteur en quartz dont le volume est de 250 cm³. On mesure la conductance électrique de l'échantillon sous une circulation gazeuse avec comme gaz porteur de l'air synthétique. L'introduction du gaz à étudier est réalisée par l'intermédiaire de rotamètres de Brooks. le débit total a été déterminé à 50 cm³/minutes.

II.2 THERMODESORPTION

La désorption est un acte élémentaire pour lequel on peut appliquer la théorie du complexe activé. Sous l'action d'une énergie thermique, la désorption d'une espèce G fixée la surface du solide aura pour vitesse :

$$v_D = \frac{d(G - S)}{dt} = k_D^0 \exp\left(-\frac{E_D}{kt}\right) (G - S) \quad (25) (26)$$

avec $(G - S)$: la concentration de l'espèce gazeuse adsorbée.

Dans l'hypothèse où l'on travaille avec une programmation linéaire de température $T = at + b$ avec T la température et t le temps, on voit que l'expression de la vitesse de désorption v_D passera par une valeur maximale et l'on peut considérer que l'allure de la courbe v_D en fonction de la température est semblable à la forme d'une courbe de Gauss.

L'enregistrement d'une telle courbe constitue le spectre de désorption d'une espèce donnée. Ce spectre est d'autant plus complexe qu'il existera d'espèces différentes. Cela signifie que l'espèce la plus stable c'est-à-dire celle qui est la plus énergétiquement liée au solide (E_D grand) se désorbera à plus hautes températures (T_M grand).

D'une façon générale, la quantité des espèces adsorbées à l'équilibre est relativement faible. Cela est particulièrement vrai pour le dioxyde d'étain

malgré sa surface spécifique qui est de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ sous sa forme pulvérulente et de l'ordre de $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ sous la forme d'une pastille.

Il s'avère que l'étude de la cinétique de désorption et que l'analyse de ces espèces adsorbées sont relativement délicates. Le spectromètre de masse est une méthode semi-quantitative et qualitative particulièrement bien adaptée pour aborder ce problème.

II.2.1. Principe d'un spectromètre de masse

Dans un spectromètre de masse, les molécules de gaz à analyser sont d'abord ionisées par chocs avec des électrons émis par un filament. Ensuite les ions se trouvent dirigés vers un filtre qui les trie suivant la valeur de leur rapport masse/charge (m/e).

Le filtrage peut être obtenu par plusieurs méthodes : les plus courantes consistent à utiliser un champ magnétique ou à combiner un champ électrique continu et un champ électrique alternatif. Cette technique est appliquée dans le filtre quadripolaire et elle nous intéresse particulièrement car nous disposons un dispositif expérimental basé sur ce principe.

Après le filtrage, les molécules ionisées de même rapport m/e attaque la première dynode d'un photomultiplicateur d'électrons et on recueille ainsi un signal électrique proportionnel au nombre d'ions ayant effectué la traversée du filtre quadripolaire.

Source d'ions

Les électrons émis par l'émission thermoélectrique d'un filament en rhénium chauffé, se trouvent accélérés dans la chambre de formation. En effet, le filament est porté à une tension négative et il constitue la cathode qui se trouve en face d'une anode. L'énergie des électrons émis est de l'ordre d'une centaine d'électron-volts. Leurs chocs avec les molécules de gaz divisent et ionisent les molécules complexes. A la sortie de la chambre à ionisation, plusieurs lentilles servent à extraire et à focaliser les ions formés. Les ions pénètrent ensuite dans le filtre quadripolaire où s'effectue leur séparation.

Filtre quadripolaire

Les ions se trouvent alors sous l'action d'un potentiel électrique :

$$U(x,y,z,t) = -\frac{1}{2} (V_0 + V_1 \cos \omega t) \frac{y^2 - x^2}{r^2}$$

Pour créer ce potentiel, le quadripole est constitué par quatre électrodes en forme de cylindre hyperbolique d'équation $x^2 + y^2 = \pm r^2$ et deux tensions de la forme $\frac{1}{2} (V_0 + V_1 \cos \omega t)$ et $-\frac{1}{2} (V_0 + V_1 \cos \omega t)$ sont appliquées respectivement sur l'un et l'autre couple d'électrodes apposées. Le filtre quadripolaire ne laisse passer que des ions de rapport $\frac{m}{e}$ précis et correspondant à une fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$ donnée. La trajectoire des autres ions diverge et ces ions ne se trouvent pas dirigés vers le photomultiplicateur.

Un ion de masse m et de charge e traverse le quadripole et arrive sur la première dynode d'un photomultiplicateur d'électrons avec une énergie cinétique suffisante pour arracher un ou plusieurs électrons par émission secondaire. Le photomultiplicateur contient 16 dynodes, la première est au potentiel de - 3KV et la dernière est connectée à la masse. Le gain du photomultiplicateur est de l'ordre de 10^6 et on recueille finalement un signal électrique proportionnel au nombre des molécules de gaz dans la chambre à ionisation.

Nous constatons que la spectrométrie de masse est une méthode d'analyse semi-quantitative et qualitative très sensible et qui ne nécessite qu'une faible quantité de matière.

II.2.3. Procédure expérimentale

Pour éviter la fixation des gaz à la surface interne des tubes de connexion avant et pendant la mesure, il est nécessaire de les chauffer à 120°C. Cette opération est réalisée par l'enroulement d'un cordon chauffant autour de ces tubes. On alimente en permanence le cordon avec une tension alternative de 140 volts.

Le signal correspondant au bruit de fond des masses est déterminé par l'enregistrement d'un spectre de masse lors d'une montée linéaire en température du réacteur sans échantillon jusqu'à 1000°C.

De façon générale, on opère selon la procédure suivante :

- dans un premier temps, on réalise une remise sous air du réacteur afin de pouvoir placer l'échantillon à analyser dans le réacteur
- Ensuite, on remet le réacteur sous pression résiduelle de 2.10^{-6} torr après une heure de pompage. On ouvre la vanne d'isolement et on réalise finalement l'enregistrement du spectre au cours d'une montée linéaire en température de l'ambiante à 1000°C.

La masse des échantillons, qui se présentent sous la forme d'une pastille frittée, est de l'ordre d'un gramme.

II.3. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'appareil utilisé pour suivre la cinétique d'adsorption des gaz tels que le dioxyde de soufre, l'hydrogène sulfuré ou le benzène, est une thermobalance SETARAM MTB 10-8. De la même façon que pour les expériences de thermodésorption, l'échantillon se présente sous la forme d'une pastille de 13 mm de diamètre et dont la masse est de l'ordre de 2 grammes. Le réacteur en quartz plonge dans un four dont la température peut être programmée en montée de température ou en isotherme.

Les études isothermes ont été réalisées sous circulation de gaz avec de l'air comme gaz porteur. Le débit total est de l'ordre de $50 \text{ cm}^3/\text{mm}$.

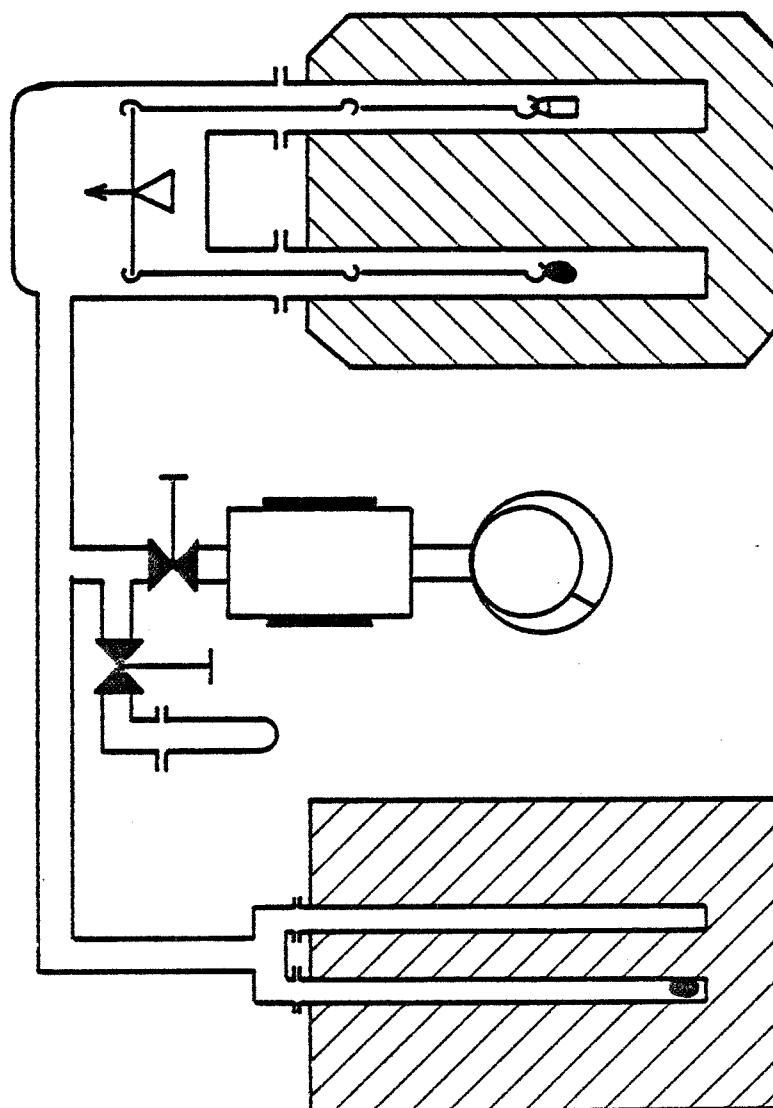


Figure II.13. Schéma du montage thermogravimétrique et calorimétrique pour la quantification des résultats calorimétrique.

II.4. ANALYSE MICROCALORIMETRIQUE

L'appareil utilisé est un calorimètre SETARAM spécialement construit pour travailler jusqu'à 800°C. Ce dispositif travaille avec deux cellules de mesure dans un montage différentiel. Une cellule constitue l'enceinte de mesure, l'autre cellule constitue l'enceinte de référence. Le signal de mesure est proportionnel au flux de chaleur dégagé entre les deux enceintes.

Ce dispositif a été utilisé pour déterminer les chaleurs d'adsorption de la vapeur d'eau sur le dioxyde d'étain. L'échantillon solide se présente sous sa forme pulvérulente et la quantité utilisée est de l'ordre de 6 grammes. Nous avons étalonné le signal calorimétrique par effet Joule dans la cellule de mesure. Pour se rapprocher des conditions opératoires nous avons utilisé une résistance électrique constituée par une pastille de dioxyde d'étain fritté qui plonge dans une quantité de dioxyde d'étain pulvérulent de la cellule de mesure. Deux fils de platine incrustés dans la pastille constituent les contacts électriques auxquels on applique une tension continue E . L'intensité électrique est mesurée en relevant la tension E' aux bornes d'une résistance de $10\ \Omega$ montée en série avec la pastille.

La puissance électrique dégagée dans la cellule de mesure est alors donnée par l'expression :

$$P = UI = (E - E') \frac{E'}{10}$$

Pour pouvoir quantifier nos résultats calorimétriques, nous avons été amenés à réaliser un couplage entre le calorimètre et la thermobalance. La figure II.13. représente l'ensemble des dispositifs expérimentaux de ce couplage. Cet ensemble permet d'évaluer simultanément et selon les mêmes conditions expérimentales, la cinétique d'adsorption d'un gaz sur deux échantillons ayant subi les mêmes prétraitements.

Dans le cas des mesures réalisées en présence de vapeur d'eau il s'agit d'expériences isothermes à 100°C. Les échantillons étant initialement dégazés sous une pression résiduelle de 10^{-5} torr à 500°C.

La tension de vapeur d'eau introduite dans le réacteur à 100°C est contrôlée par la méthode dite du point froid. Un tube en quartz contenant de l'eau à la température de la glace fondante permet de générer une pression partielle en H_2O de 5 torrs dans le réacteur du microcalorimètre et de la thermobalance.

CHAPITRE III

Chapitre III

CARACTERISATION DES ETATS DE SURFACE DU DIOXYDE D'ETAIN AVANT ET APRES UN TRAITEMENT A SO_2

Pour caractériser les effets du traitement obtenu par l'action de SO_2 sur le dioxyde d'étain, nous avons réalisé en collaboration avec C. Pijolat de notre laboratoire et avec M. Hollinger du centre E.S.C.A. à l'Université de Lyon, un certain nombre d'expériences préliminaires. Il s'agit là des travaux obtenus par analyse aux rayons X, par spectrométrie infrarouge et par spectrométrie E.S.C.A..

III.1. RAPPELS DES RESULTATS

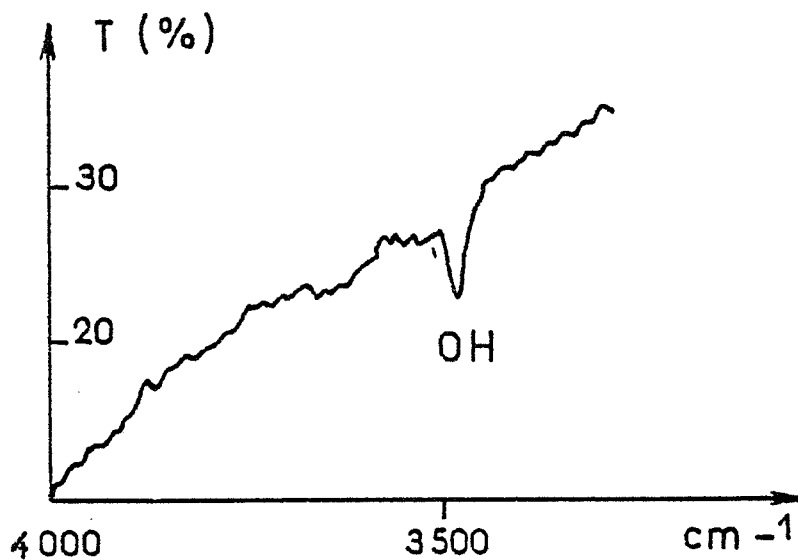
III.1.1. Préparation des échantillons

De façon générale, les échantillons étudiés ont été fabriqués à partir d'une poudre commercialisée par la société Prolabo (n° 80272). Ils se présentent sous la forme d'une pastille de 13 mm de diamètre et de 2,5 mm d'épaisseur. La masse de produit utilisée pour chaque pastille est de l'ordre d'un gramme.

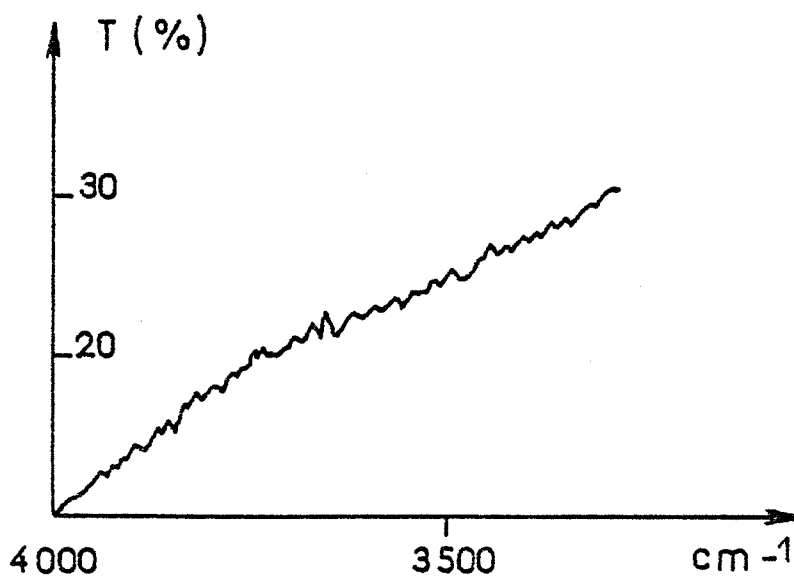
La mise en forme des pastilles est obtenue par une compression à froid (2 tonnes/cm^2) dans une matrice en acier inoxydable. Pour assurer la bonne tenue mécanique de ces pastilles, on les chauffe à 500°C pendant 15 minutes.

Des mesures par B.E.T. à l'azote nous permettent d'évaluer la surface spécifique du dioxyde d'étain sous différentes formes : celle de la poudre brute est de l'ordre de $15 \text{ m}^2/\text{gramme}$ et celle des échantillons frittés à 500°C n'est que de $7,6 \text{ m}^2/\text{gramme}$.

La durée du traitement sous 10 000 ppm de SO_2 est définie à 15 minutes à 500°C .



a) Avant traitement



b) Après traitement

Figure III.1. : Spectre infra-rouge d'un échantillon de SnO₂ sous circulation gazeuse à 20°C.

III.1.2. Analyse par rayons X

L'analyse par rayons X ne montre aucune différence notable entre des pastilles non traitées et des pastilles traitées. En fait, cette méthode ne permet que de détecter les phases bien ordonnées ayant une homogénéité d'au moins plusieurs dizaines de distances interatomiques. On peut dire ainsi que les espèces adsorbées dues au traitement sont très dispersées à la surface de l'échantillon.

III.1.3. analyse infrarouge (16)

Cette étude a été réalisée sur un spectromètre Perking Elmer à transmission, équipé de cellules permettant des traitements "in situ" de l'échantillon de SnO_2 . Ces cellules, réalisées dans notre laboratoire, sont munies de fenêtres en NaCl ou KBr et permettent des chauffages jusqu'à 600°C sous la forme de pastilles de SnO_2 autoportantes de 10 mg environ, donc extrêmement fragiles et difficiles à manipuler. A notre connaissance, peu de travaux concernent des études analogues sur SnO_2 . Thorton (28) publie des résultats relatifs à des expériences sous vide.

Nos résultats les plus significatifs concernent le spectre de l'eau ou celui des groupements hydroxyles adsorbés en surface. Ces spectres sont portés sur la figure III.1. Avant tout traitement thermique et gazeux SnO_2 présente un massif dans la zone $3400\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$. Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux de Thorton. Après chauffage sous air sec à 500°C , seule une raie à 3480 cm^{-1} subsiste, elle est généralement attribuée à des groupements OH. Par contre, le traitement à SO_2 provoque son entière disparition. Ce résultat semble indiquer que le groupement OH jouent un rôle important dans les réactions de surface étudiées comme le mentionnent d'ailleurs différents auteurs (30).

L'influence de la vapeur d'eau est en effet un facteur déterminant pour les capteurs à gaz à base du dioxyde d'étain.

III.1.4. Analyse par E.S.C.A.

Cette étude a été réalisée à Lyon en collaboration avec M. Hollinger du centre E.S.C.A.. Les résultats caractéristiques (figure III.2.) sont : apparition, après traitement à SO_2 , d'un pic ($\text{S}2\text{p}$) de soufre avec une énergie telle ($169,2\text{ eV}$) que l'on peut affirmer que cet élément se trouve dans une configu-

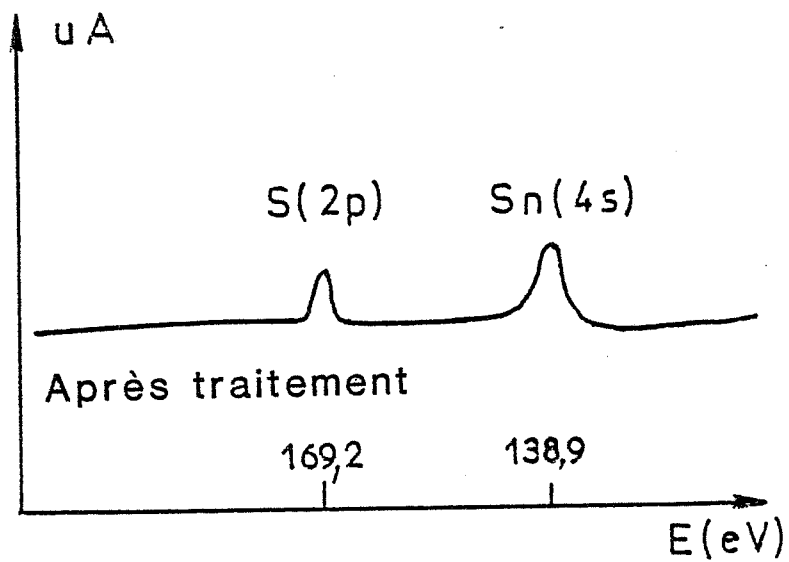
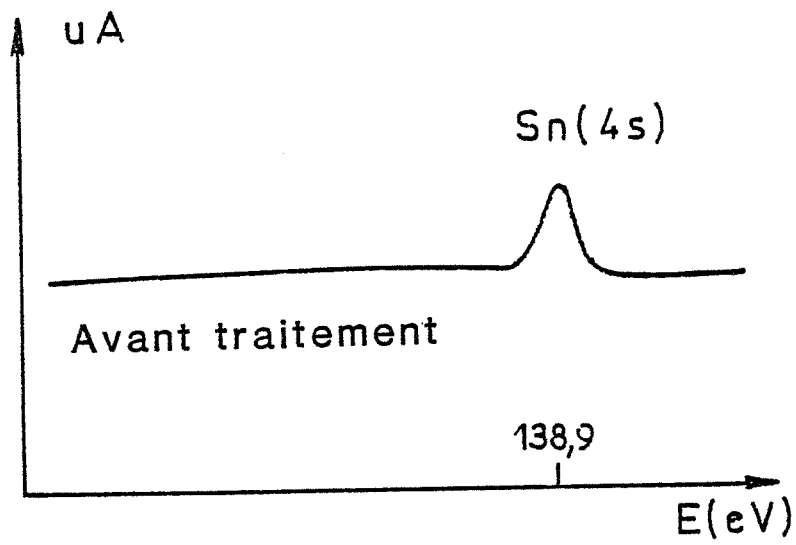


Figure III.2. : Spectre E.S.C.A. d'un échantillon de SnO_2 avant et après traitement.

ration SO_x , c'est-à-dire sulfate ou sulfite (le soufre en tant qu'élément se trouvant vers 162 eV). Des décapages successifs ont permis de montrer que ces groupements ne se trouvent qu'en surface du dioxyde d'étain et en très petite quantité sous une pression résiduelle de 10^{-8} torr (fraction de monocouche).

Pour ce qui est du pic lié à l'étain ($\text{Sn}4s$), aucune modification n'apparaît avant et après traitement. En fait, ceci indique seulement qu'il n'y a pas de réduction complète (étain métallique). Par contre, il peut très bien exister des espèces SnO difficilement détectables en E.S.C.A. (énergie trop proche de SnO_2). Ces résultats sont reportés sur la figure III.2.

Ainsi, ces différents résultats mettent en évidence d'une part le caractère chimique des interactions entre le dioxyde de soufre et le dioxyde d'étain par la présence des groupements SO_x et d'autre part, une modification de la nature des groupements hydroxyles au cours du phénomène.

Etant donné l'importance de ces résultats, il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude. C'est ainsi que pour tenter de préciser et de quantifier ces phénomènes, nous avons entrepris d'étudier les effets du traitement chimique à SO_2 par des méthodes thermiques d'analyse.

III.2. ETUDE DE L'EVOLUTION DES ETATS DE SURFACE DU DIOXYDE D'ETAIN EN FONCTION DU TRAITEMENT

Comme nous venons de le voir, l'action de SO_2 sur le dioxyde d'étain se traduit par des effets chimiques irréversibles. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé un certain nombre d'expérience en thermogravimétrie.

III.2.1. Analyse thermogravimétrique

Cette étude a été réalisée au moyen d'une thermobalance MTB 10^{-8} SETARAM, équipée d'un four et d'un programmateur régulateur de température. Pour se rapprocher des conditions usuelles d'utilisation des capteurs à gaz, nous avons travaillé sous circulation des effluents gazeux (air + gaz étudiés) dont les débits sont contrôlés par une série de rotamètres. Le flux gazeux total adopté pour ces expériences est de $50 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

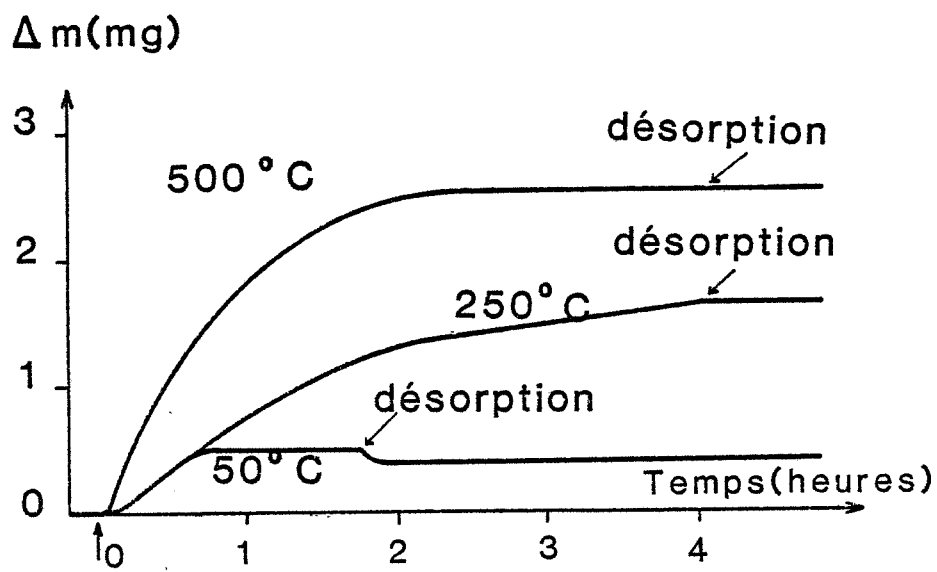


Figure III.3. : Etude de l'adsorption de SO_2 (1000ppm) sur 1,1 gramme de SnO_2 à 50,250 et 500°C.

Les variations de masse m d'un échantillon de dioxyde d'étain ont été étudiées en fonctions du temps à 50, 200 et 500°C sous 1000 ppm de SO_2 . Les courbes $\Delta m = f(T)$ sont reportées sur la figure III.3. A 500°C, l'équilibre est atteint au bout de deux heures environ. En présence d'air pur, ces effets sont irréversibles tout au moins pour les expériences réalisées au-dessus de 25°C. Une nouvelle introduction de SO_2 provoque alors un très faible accroissement de masse qui est inférieur à $5 \cdot 10^{-2}$ mg. Les effets de la seconde introduction sont réversibles et compatibles avec les effets électriques observés à 500°C qui ont été mentionnés au premier chapitre.

En ce qui concerne la prise de masse irréversible qui peut être considérée comme responsable du traitement de la surface, elle correspond à un gain de poids de 2,4 mg pour un échantillon de 1 gramme.

Le degré de recouvrement en SO_2 sera évalué par un prochain paragraphe.

III.2.2. Analyse par thermodésorption des états de surface avant et après le traitement à SO_2

Dans une première étape, nous avons entrepris une étude de comparaison entre deux types d'échantillon : l'un non traité et l'autre soumis au traitement à SO_2 pendant 15 minutes à 500°C. Cette étude nous permet de voir la modification des états de surface du matériau traité en prenant comme références ceux de l'échantillon non traité. Ensuite, nous avons étudié l'influence du temps de traitement sur l'évolution de ces états de surface.

Le mode opératoire des expériences réalisées en thermodésorption est celui qui a été décrit dans le chapitre II.

III.2.2.1. Résultats

III.2.2.1.1. Eléments non traités

La figure III.4. illustre le flux de désorption $\frac{dN}{dt}$ des espèces N présentes à la surface des échantillons non traités.

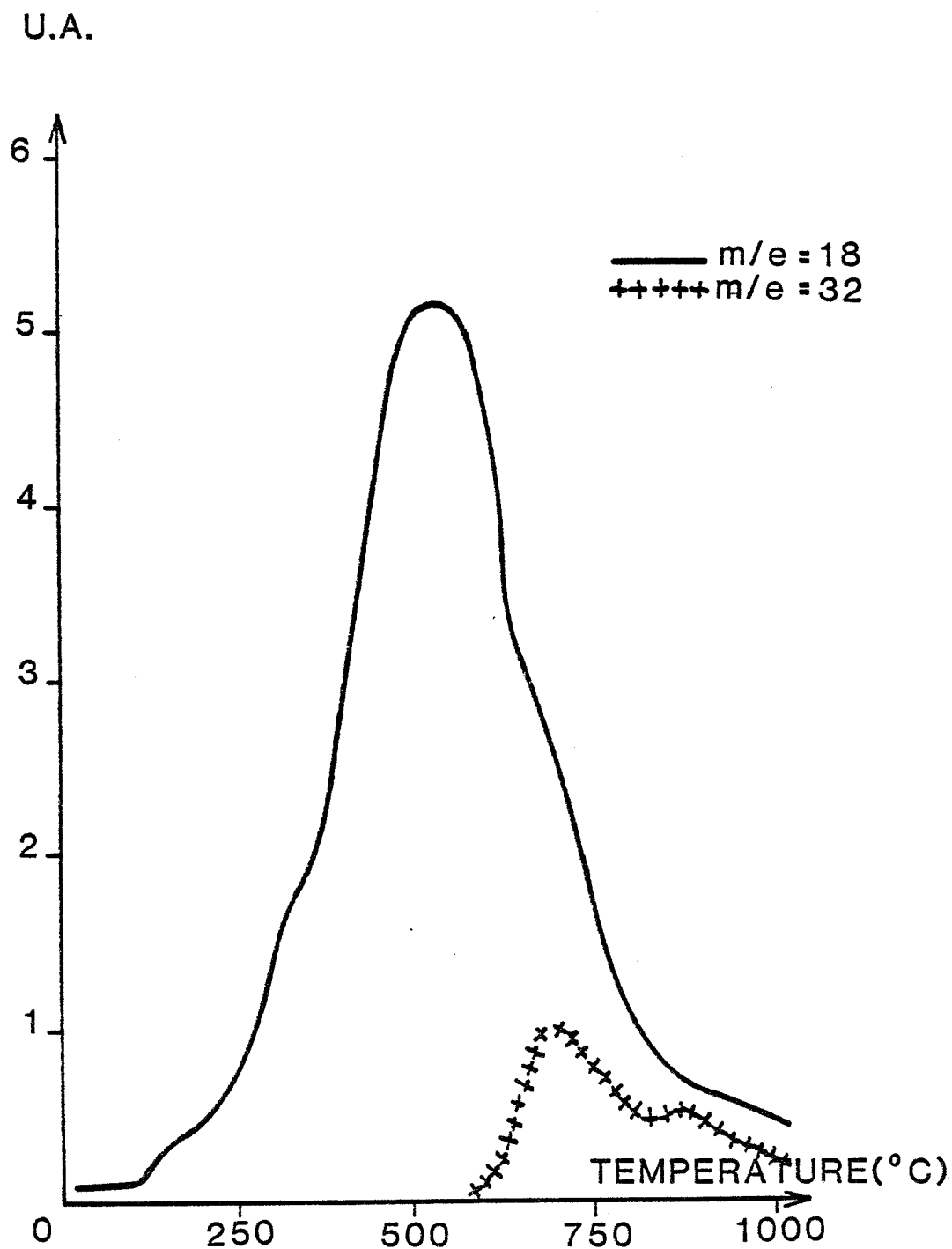


Figure III.4. : Spectre de thermodésorption des espèces présentes à la surface d'un échantillon de SnO₂ non traité.

On détecte les gaz suivants : de la vapeur d'eau, de l'oxygène ainsi que du monoxyde et du dioxyde de carbone.

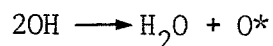
Les spectres relatifs à la désorption du monoxyde et du dioxyde de carbone se situent entre 150 et 450°C. En fait, la position en température et l'intensité relativement faible de ces spectres sont peu reproductibles d'une expérience à l'autre.

En ce qui concerne le spectre de l'oxygène, le dégazage peut être décrit par un spectre à deux maxima situés respectivement à 700 et à 880°C avec une intensité plus importante pour le premier. Par ailleurs, la surface de ce spectre reste pratiquement invariable en fonction de la durée du frittage à 500°C. En effet, nous avons effectué plusieurs mesures sur les échantillons traités soumis à des frittages dont les durées sont respectivement 5, 10, 15, 60 et 900 minutes. Les analyses en thermodésorption montrent que les spectres correspondants sont identiques.

Le spectre de l'eau est le plus remarquable, il est composé de quatre pics qui se situent approximativement à 180, 380, 550 et 740°C. Le pic le plus intense est celui qui se trouve à 550°C. Ces résultats sont en bon accord avec les observations de Morishige et ses collaborateurs (1) qui attribuent les trois derniers départs d'eau à la présence des groupements hydroxyles adsorbés en surface. Le premier départ est dû à la présence d'eau fixée sur le solide par les liaisons hydrogène et cela s'interprète par la faible valeur de la température de désorption.

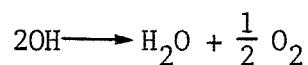
En ce qui concerne la désorption d'eau à 740°C et par opposition au pic précédent, elle s'accompagne d'un dégagement d'oxygène. Ces différentes observations nous amènent à proposer deux modèles différents à propos de la désorption des groupements hydroxyles.

a) Dans le premier cas, la réaction, qui se produit sans dégagement d'oxygène, peut s'écrire :



Cette écriture implique la présence d'un oxygène O^* du réseau qui ne peut pas se désorber dans le domaine de température considéré. Cet oxygène O^* est alors représentatif d'un site actif d'adsorption.

b) Dans le deuxième cas, on constate qu'il y a formation de vapeur d'eau et d'oxygène gazeux selon une réaction qui peut s'écrire :



De telles hypothèses ne sont pas incompatibles avec les différents modèles concernant la formation des groupements hydroxyles à la surface du dioxyde d'étain. Dans le premier chapitre, nous avons vu, en effet qu'il pouvait exister, du point de vue énergétique, différents sites d'adsorption pour les molécules d'eau et que les oxygènes du réseau n'étaient pas tous équivalents au niveau de leur environnement (paragraphe I.2.2.). Nous avons vu que les oxygènes de la face (100) sont beaucoup plus fortement liés au solide que les oxygènes de la face (110).

III.2.2.1.2. *Éléments traités*

Après le traitement, on observe, comme dans le cas précédent, un départ d'eau, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et d'oxygène (figure III.5.). Mais dans ce cas, le spectre de ces différents gaz est modifié et il y a, de plus, apparition des signaux correspondants aux rapports $m/e = 48$ et 64 . Le dégazage de ces espèces ($m/e = 48$ et $m/e = 64$) apparaît dès 600°C et l'allure de leurs spectres est parfaitement identique dans un rapport d'intensité constante, soit I_{64}/I_{48} égal à $1,2$. Il convient de noter que ces spectres présentent deux maxima situés à 780 et 900°C .

Si l'on tient compte que les éléments chargés SO^+ et SO_2^+ ont respectivement pour masse une valeur de 48 et de 64 , on peut penser que ces signaux sont significatifs de la présence d'un groupement SO_x adsorbé à la surface des échantillons traités.

En ce qui concerne le spectre de l'oxygène ($m/e = 32$), il est lui aussi d'allure identique aux spectres 48 et 64 et son intensité est deux fois plus grande que celle du spectre correspondant au rapport $m/e = 48$, soit $I_{32}/I_{48} = 2$.

Pour tenter d'évaluer la valeur du paramètre x du groupement SO_x , on peut prendre comme références les intensités des signaux détectés dans le cas de la présence de SO_2 pur. Or, les intensités des spectres relatifs aux

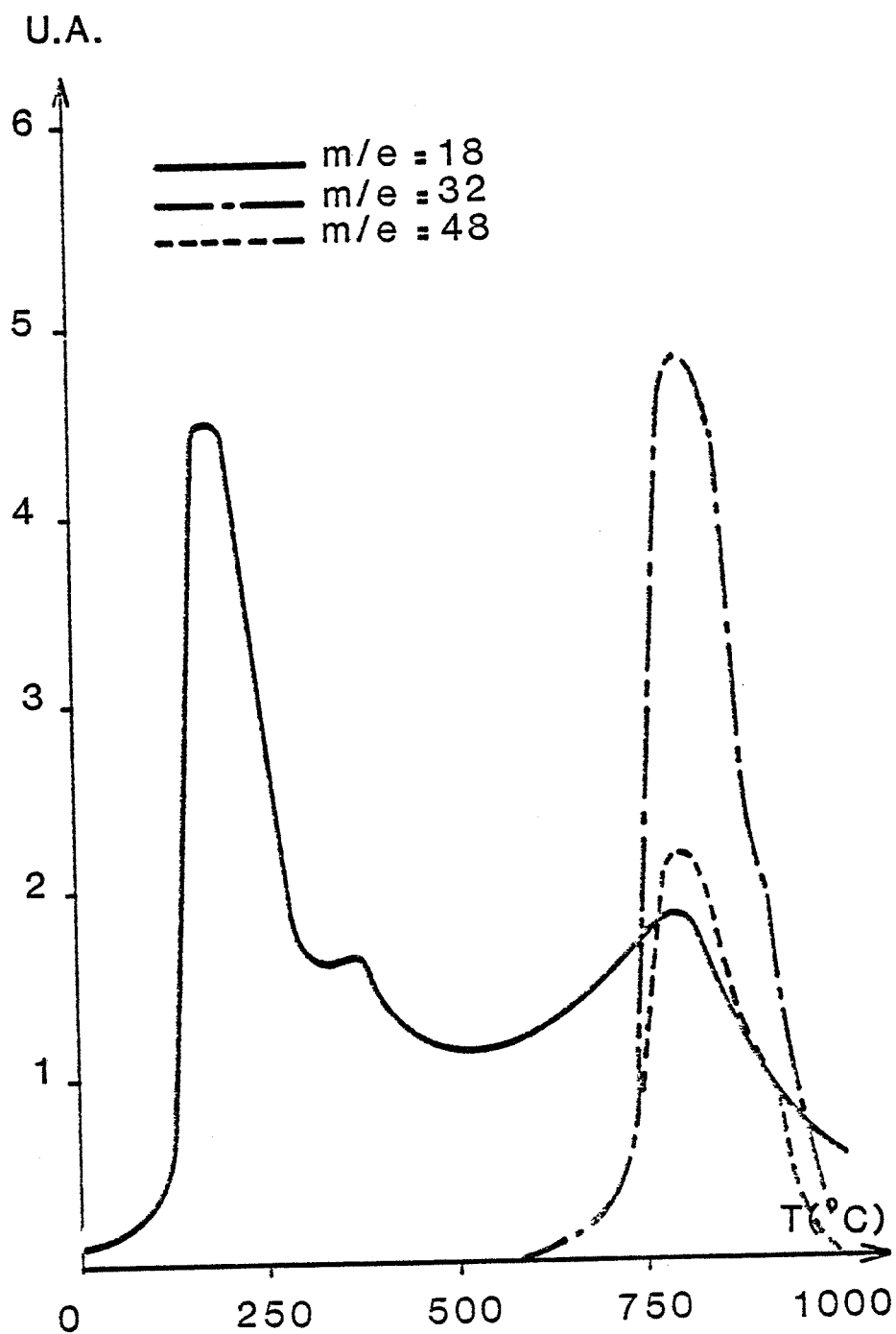


Figure III.5.: Spectre de thermodésorption des espèces présentes à la surface d'un échantillon de SnO_2 traité.

rapports $m/e = 32$ et $m/e = 64$ ont été étalonnées par rapport à l'intensité du spectre relatif au rapport $m/e = 48$ dans la thèse de J.C. Le Thiesse (32) qui a utilisé la même installation expérimentale. Il a noté que SO_2 pur donne un rapport $I_{64}/I_{48} = 1,2$ semblable au notre, mais que le rapport $I_{32}/I_{48} = 0,4$ se situe très inférieur à ce que nous avons mesuré pour l'oxygène.

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons alors avancer une hypothèse concernant l'adsorption de SO_2 sur le dioxyde d'étain :

- Cette adsorption conduit à la formation d'un groupement SO_x avec $x > 2$ puisque nous sommes plus riche en oxygène que dans le cas de SO_2 pur.
- Cette adsorption s'accompagne nécessairement d'une réaction entre SO_2 et des espèces oxygénées.

En ce qui concerne le rapport $m/e = 18$, la figure III.5 montre une nette modification des groupements hydroxyles après le traitement : le pic à 550°C disparaît en grande partie au profit du pic à 180°C alors que les pics à 380° et 740°C n'évoluent pratiquement pas.

La disparition du pic à 550°C est un résultat important si l'on considère que l'eau est l'espèce la plus abondante à la surface du dioxyde d'étain. Autrement dit, la modification de la concentration et de la nature des groupements hydroxyles entraînent forcément une modification des caractéristiques chimiques ou physiques de la surface vis-à-vis du milieu environnant.

Par ailleurs, nous avons étudié la réhydratation des échantillons traités selon la procédure suivante : initialement dégazé à 300°C , pour obtenir une surface propre exempte de trace d'eau, un échantillon est exposé à l'air à température ambiante. Le spectre de thermodésorption (figure III.6.) permet de constater une évolution du pic à 180°C en fonction du temps d'exposition à l'air. Ces résultats montrent que la réhydratation qui se fait suivant un processus relativement lent régénère l'espèce hydratée à basse température (pic à 180°C), mais que l'espèce hydroxyle correspondant au pic 550°C est toujours absente. Cette observation permet de conclure que le traitement à SO_2 est à l'origine d'une modification permanente et définitive des sites d'adsorption. On notera enfin que ces espèces adsorbées sont beaucoup moins énergétiquement liées au solide que celles qui sont fixées sur un échantillon non traité.

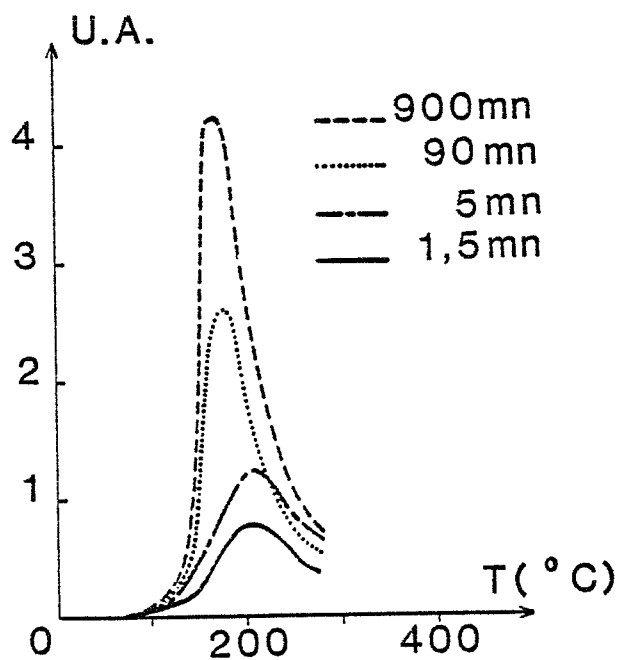


Figure III.6. : Influence du temps de séjour dans l'air d'un échantillon traité sur la concentration des espèces hydroxyles désorbées à 180°C .

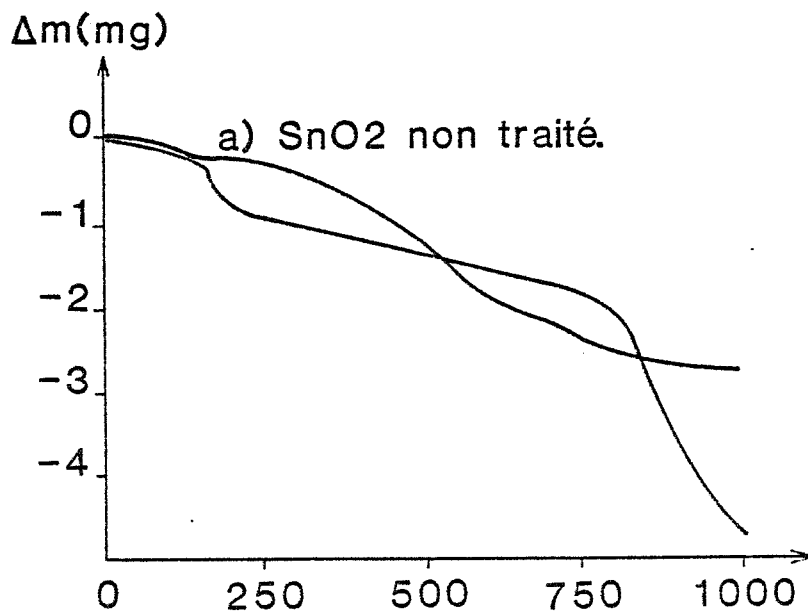


Figure III.7. : Evolution de la masse d'un échantillon de SnO_2 (1g) traité et non traité en fonction de la température et sous vide.

Si l'on tient compte des résultats d'infra-rouge qui font état de la disparition d'une raie caractéristique des groupements OH^- à 3480 cm^{-1} sur un échantillon traité, on est tenté de penser que les nouveaux sites d'adsorption sont profondément différents du point de vue énergétique, mais aussi du point de vue de leur environnement. Une simple modification énergétique du site pourrait, en effet, se traduire par un déplacement de la raie d'adsorption infrarouge, et non par sa complète disparition, à moins que ce déplacement se situe dans une région inexplorée du spectre.

III.2.3. Quantification des résultats par thermobalance

Afin de quantifier nos résultats concernant les expériences de thermodésorption, nous avons utilisé une thermobalance. Le bloc étanche de la balance et les tubes de laboratoire qui contiennent les suspensions et les échantillons à analyser, constituent le réacteur de thermodésorption. Cet ensemble est directement lié au spectromètre de masse qui analyse les gaz désorbés. On obtient ainsi simultanément la perte de masse de notre échantillon (figure III.7.) et le spectre de thermodésorption.

Avec le produit non traité, la plus grande partie de la perte de masse observée peut être attribuée au départ des groupements hydroxyles qui sont analysés sous forme d'eau, soit 2,5 mg par gramme de dioxyde d'étain. Entre 750 et 1000°C , la perte de masse correspondante est évaluée à 0,4 mg. Dans cette zone de température, on voit que les gaz désorbés sont des molécules d'eau relatives aux groupements $(\text{OH}^-)_{740^\circ\text{C}}$ et des oxygènes de surface.

En mesurant successivement la surface des spectres relatifs aux rapports $m/e = 17$, $m/e = 18$ et $m/e = 32$ dans cette zone de température, la quantité d'eau désorbée entre 750 et 1000°C est évaluée approximativement à 0,3 mg par gramme de dioxyde d'étain non traité.

Avec le produit traité, on peut distinguer une première perte de masse à basse température que l'on peut attribuer aux groupements hydroxyles du type $(\text{OH}^-)_{180}$, soit 1 mg par gramme de produit. On remarque que la seconde perte de masse est égale à 3,3 mg par gramme de produit. Cette perte de masse s'effectue à partir de 750°C et correspond à la fois à la désorption des espèces SO_x , responsables du traitement, à la désorption des groupements $(\text{OH}^-)_{750^\circ\text{C}}$, et de l'oxygène.

Dans l'hypothèse où la quantité des $(OH^-)_{750^\circ C}$ n'est pas affectée par le traitement chimique, on pourrait estimer que la quantité des espèces SO_x désorbées par gramme de produit est égale à :

$$(\Delta m)_{SO_x} = 3,3 - 0,3 = 3mg$$

Cette perte de masse $(\Delta m)_{SO_x}$ est sensiblement supérieure à la variation de masse $(\Delta m)_{SO_2}$ qui prend pour valeur $2,4 \text{ mg/g}$ et qui a été mesurée pendant l'adsorption de SO_2 (figure III.3.). La différence entre ces deux valeurs peut être expliquée facilement si l'on admet que x est supérieur à 2 et qu'il y a eu nécessairement réaction entre SO_2 et l'oxygène du solide. Ce point sera analysé en détails dans un prochain paragraphe.

Nous allons tout d'abord évaluer le degré de recouvrement de notre solide après le traitement à SO_2 et nous admettons que la variation de masse $(\Delta m)_{SO_2}$ est uniquement représentative de l'adsorption de SO_2 .

III.2.4. Calcul du degré de recouvrement des molécules de SO_2 adsorbées

Ce degré de recouvrement ϕ est déterminé comme le rapport du nombre des molécules de SO_2 adsorbées sur le nombre de motifs de SnO_2 présents à la surface spécifique d'un échantillon du dioxyde d'étain :

$$\phi = \frac{n_{SO_2}}{N_{SnO_2}}$$

Le nombre des molécules de SO_2 adsorbées correspondant à $2,4 \text{ mg}$:

$$n_{SO_2} = \frac{N \times 2,4 \cdot 10^{-3}}{64} = \frac{6 \cdot 10^{23} \times 2,4 \cdot 10^{-3}}{64} = 0,22 \cdot 10^{20}$$

avec N étant le nombre d'Avogadro et 64 grammes étant la masse molaire du dioxyde de soufre.

Le nombre des motifs de SnO_2 à la surface d'un échantillon sera calculé en utilisant la valeur de sa surface spécifique mesurée par la méthode de B.E.T. ($S = 7,5 \text{ m}^2/\text{g}$) et la surface unitaire moyenne occupée par un motif de SnO_2 .

Nous savons que le dioxyde d'étain possède une structure cristalline rutile et que ses paramètres cristallographiques a , b , c sont respectivement $a = b = 4,72 \text{ \AA}$ et $3,18 \text{ \AA}$. A chaque surface de la maille élémentaire (figure I.1.), on voit qu'il y a équivalence d'un seul motif de SnO_2 .

La surface moyenne des faces de la maille élémentaire est exprimée par la formule :

$$S_m = \frac{(a \times b) + (a \times c)}{2}$$

En remplaçant a , b et c par leurs valeurs respectives, on obtient une surface moyenne qui est de $18,7 \text{ \AA}^2$.

Le nombre total des motifs de SnO_2 correspondant à une surface de $7,5 \text{ m}^2$ est donné par la formule $\frac{7,5}{S_m}$. Sa valeur numérique a pour valeur

$$N_{\text{SnO}_2} = \frac{7,5 \cdot 10^{20}}{18,7} = 0,4 \cdot 10^{20}$$

Le degré de recouvrement est déterminé à :

$$\frac{n_{\text{SO}_2}}{N_{\text{SnO}_2}} = \frac{0,22 \cdot 10^{20}}{0,4 \cdot 10^{20}} = 0,56$$

Ce qui correspond à un faible degré de recouvrement et cette valeur paraît en bon accord avec les résultats d'analyse en E.S.C.A..

III.2.5. Mesure calorimétrique de la chaleur d'adsorption de différentes espèces d'eau adsorbées avant et après traitement

Dans le but de mieux caractériser l'aspect énergétique de ces espèces adsorbées nous avons mesuré par méthodes calorimétriques les chaleurs différentielles d'adsorption de l'eau sur les deux types d'échantillons. Pour pouvoir quantifier nos résultats nous avons réalisé simultanément et avec la même atmosphère gazeuse des expériences de calorimétrie et de thermogravimétrie. Dans les deux cas, nous avons choisi d'utiliser des échantillons sous la forme de

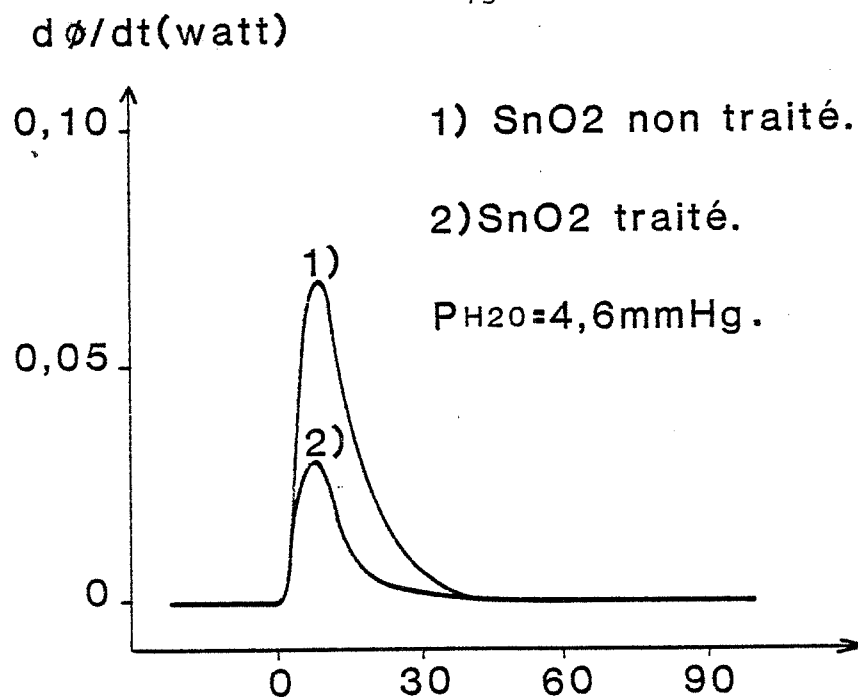


Figure III.8. : Thermogramme d'adsorption de l'eau à 100°C sur SnO_2 traité et non traité (6g).

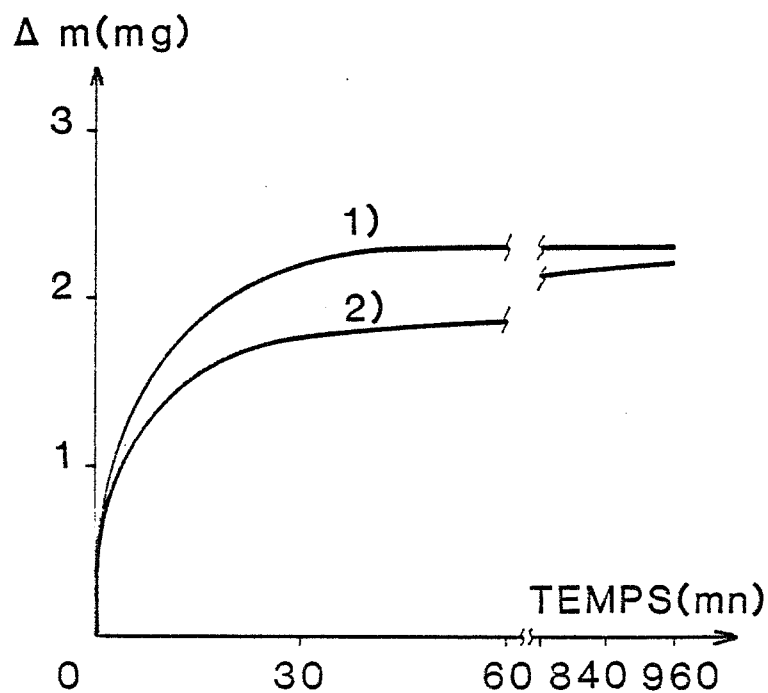


Figure III.9 : Cinétique d'adsorption de l'eau à 100°C sur SnO_2 .1) SnO_2 non traité. 2) SnO_2 traité (2mg).

poudre frittée (6g en calorimétrie et 2 g en thermogravimétrie). L'étalonnage du calorimètre a été réalisé par effet Joule en utilisant directement nos échantillons solides comme résistance électrique. A 100°C, sous une pression résiduelle de 10^{-6} torr la résistance électrique d'une pastille de SnO_2 est en effet de l'ordre de 150 Ω . Les contacts électriques réalisés à l'aide de deux fils de platine incrustés dans la pastille permettent d'établir un circuit électrique adéquat. Les valeurs d'étalonnage sous vide ou sous vapeur d'eau sont identiques. Pratiquement, les échantillons sont initialement dégazés sous vide à une température suffisamment élevée (300°C pour l'échantillon traité et 500°C pour l'échantillon non traité) pour qu'ils soient exempts de trace d'eau en surface. Les deux enceintes réactionnelles sont ensuite ramenées à la température de travail, c'est-à-dire à 100°C. On établit alors dans le réacteur commun (thermogravimétrie et calorimétrie) une pression partielle en vapeur d'eau de 4,5 torrs qui correspond à une tension de vapeur saturante de l'eau à 0°C. Nos résultats sont illustrés sur les figures III.8. et III.9. où nous avons respectivement les lois d'évolution de flux thermique dégagé et de la variation de masse en fonction du temps.

En ce qui concerne l'évolution de la masse, on constate que les quantités adsorbées à l'équilibre sont sensiblement égales dans les deux cas. Seul l'aspect cinétique est modifié et il est nécessaire d'attendre plusieurs heures pour obtenir l'équilibre avec le produit traité. Du point de vue calorimétrique et si l'on tient compte que les quantités adsorbées sont identiques dans les deux cas, la figure III.8. permet de vérifier immédiatement que les chaleurs différentielles d'adsorption de l'eau sont beaucoup plus faibles sur un échantillon traité que sur un échantillon non traité.

Un calcul rigoureux nous a permis d'évaluer ces grandeurs et nous avons trouvé :

$$\Delta H_1 = 58 \text{ Kcal/mole d'eau avec l'échantillon non traité}$$

$$\Delta H_2 = 22,5 \text{ Kcal/mole d'eau avec l'échantillon traité.}$$

La valeur de ΔH_1 est à rapprocher de celle obtenue par Seiyama (12) et à partir d'une méthode indirecte de programmation de température soit 33,3 Kcal/mole. L'écart entre ces deux valeurs pouvant s'expliquer par le manque de précision de la méthode indirecte ou par une différence dans l'origine des produits étudiés.

Dans les deux cas, on peut donc prévoir qu'il s'agit d'une eau assez fortement chimisorbée et de nature différente de l'eau de condensation dont la valeur ΔH est de l'ordre de 11 Kcal/mole. Si l'on se réfère aux résultats d'infrarouge précédemment décrits et qui font état de la disparition d'une raie à 3680 cm^{-1} on peut aussi admettre que les formes hydroxyles adsorbées sont liées de façon très différente au solide et aux atomes de surface en particulier. Une telle conclusion pouvant s'expliquer soit par la présence de groupements SO_x soit par une modification structurale de l'oxyde lui-même.

III.2.6. Evolution des spectres de thermodésorption en fonction de la durée du traitement

Nous venons de voir que le traitement à SO_2 transforme profondément les états de surface du dioxyde d'étain. Les groupements hydroxyles qui sont désorbés à 550°C et qui sont caractéristiques d'un échantillon non traité, disparaissent complètement après le traitement. Quant à la nature des états de surface créés par l'adsorption de SO_2 , nous avons démontré que SO_2 s'adsorbe sous une forme SO_x .

Pour tenter de confirmer l'hypothèse que nous avons faite en ce qui concerne les sites d'adsorption pour SO_2 , et en ce qui concerne la réactivité de ce gaz vis-à-vis de l'oxygène de surface, nous avons entrepris d'étudier l'influence du temps de traitement afin de suivre l'évolution des groupements hydroxyles et de l'oxygène.

III.2.6.1. Mode opératoire

Dans le but d'identifier les premières étapes du traitement, nous avons réalisé des mesures en thermodésorption sur des échantillons ayant subi des traitements à 500°C sous 10 000 ppm de SO_2 et pour des temps très courts. Ces durées de traitement ont été définies à 1, 2 et 5 minutes. On a également analysé des échantillons soumis à des traitements plus longs (10, 15 et 60 mn) afin de pouvoir observer l'évolution des états de surface jusqu'à la saturation des sites d'adsorption.

Pour cela, on a utilisé une enceinte en quartz dont le volume est de 250 cm^3 . L'atmosphère du réacteur était constamment renouvelée par une circu-

lation d'air, porteur de 10 000 ppm SO_2 et dont le débit de $50 \text{ cm}^3/\text{mn}$ était contrôlé par des rotamètres. Les échantillons à traiter sont introduits directement dans le réacteur chauffé en permanence à 500°C ; ensuite, ces échantillons sont traités pendant la durée voulue. A la fin du traitement, ils sont sortis du réacteur et brusquement ramenés à l'air ambiant.

Seuls les traitements, dont la durée est supérieure à 2 minutes sont significatifs dans la mesure où il faut au moins 2 minutes pour qu'il y ait équilibre thermique entre les échantillons et le réacteur, c'est-à-dire pour que les échantillons soient à 500°C .

Enfin, tous les échantillons traités étaient laissés à l'air pendant un temps supérieur à 15 heures. Ce temps a été jugé suffisant pour qu'une régénération complète des espèces fixées à basse température soit établie.

III.2.6.2. Résultats expérimentaux

III.2.6.2.1. *Evolution des spectres relatifs au rapports*

$$m/e = 48, m/e = 64 \text{ et } m/e = 32$$

Au cours de cette étude, nous avons remarqué que les spectres 48 et 64, correspondant aux groupements SO^+ et SO_2^+ évoluent exactement dans le même rapport $I_{64}/I_{48} = 1,2$, c'est-à-dire qu'il y a une excellente similitude dans l'allure de ces deux spectres. Par souci de simplification, nous avons seulement reporté les spectres concernant le rapport $m/e = 48$ sur la figure III.10.

Quant au spectre relatif au rapport $m/e = 32$ et en l'absence de traitement, on observe un faible signal avec deux maxima situés approximativement à 700 et 880°C . Dès les premier stades du traitement, ce spectre se déplace brusquement vers les hautes températures et il devient semblable aux spectres correspondant aux rapports $m/e = 48$ et $m/e = 64$ (figure III.11.). Sa surface dépend alors de la quantité adsorbée de SO_2 et grandit progressivement en fonction du temps de traitement. Pour des temps de traitement supérieurs à 5 minutes, cette surface est généralement deux fois plus grande que celle du spectre relatif au rapport $m/e = 48$.

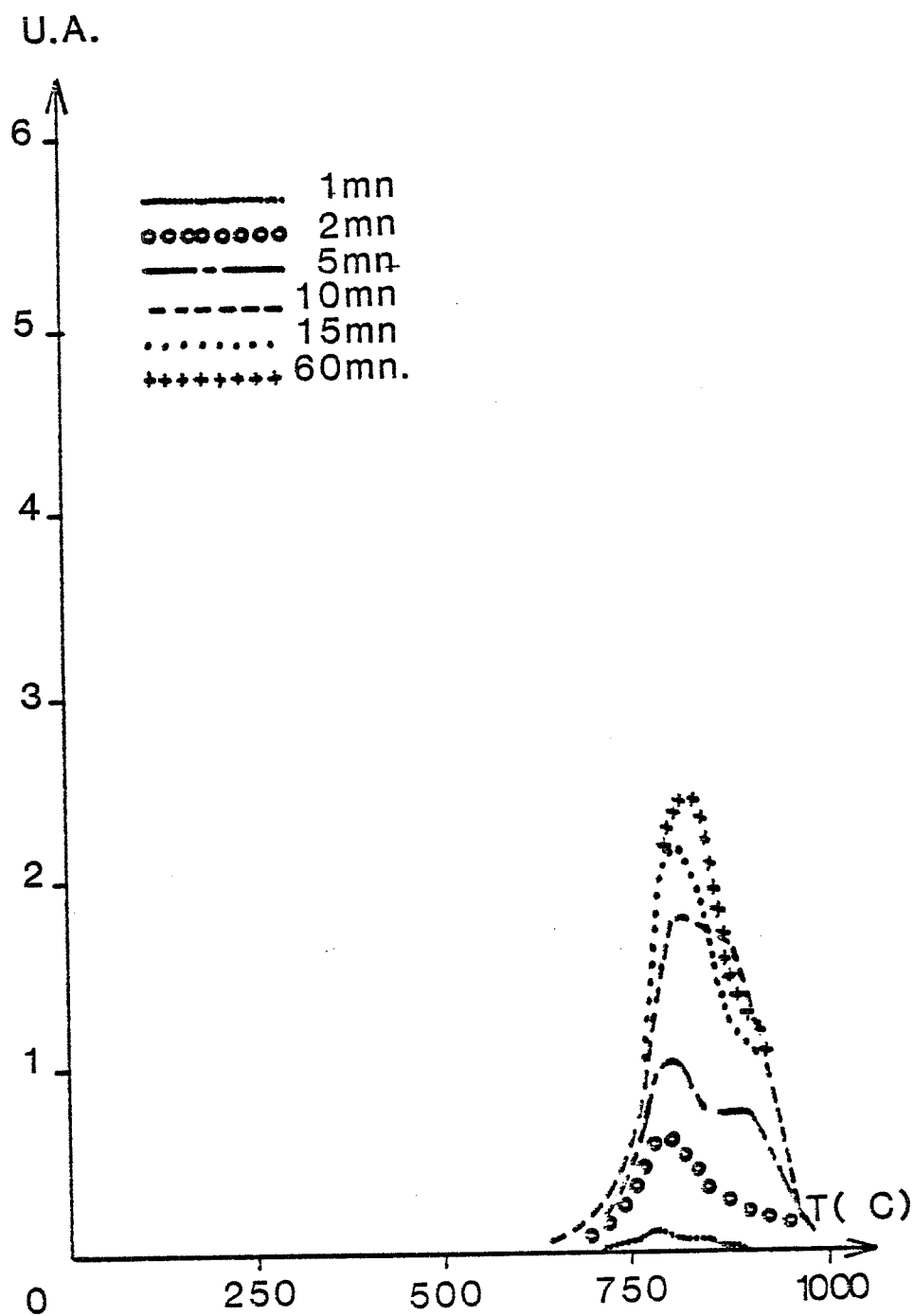


Figure III.10.: Evolution du spectre de thermodésorption de l'espèce SO ($m/e=48$) en fonction de la durée du traitement.

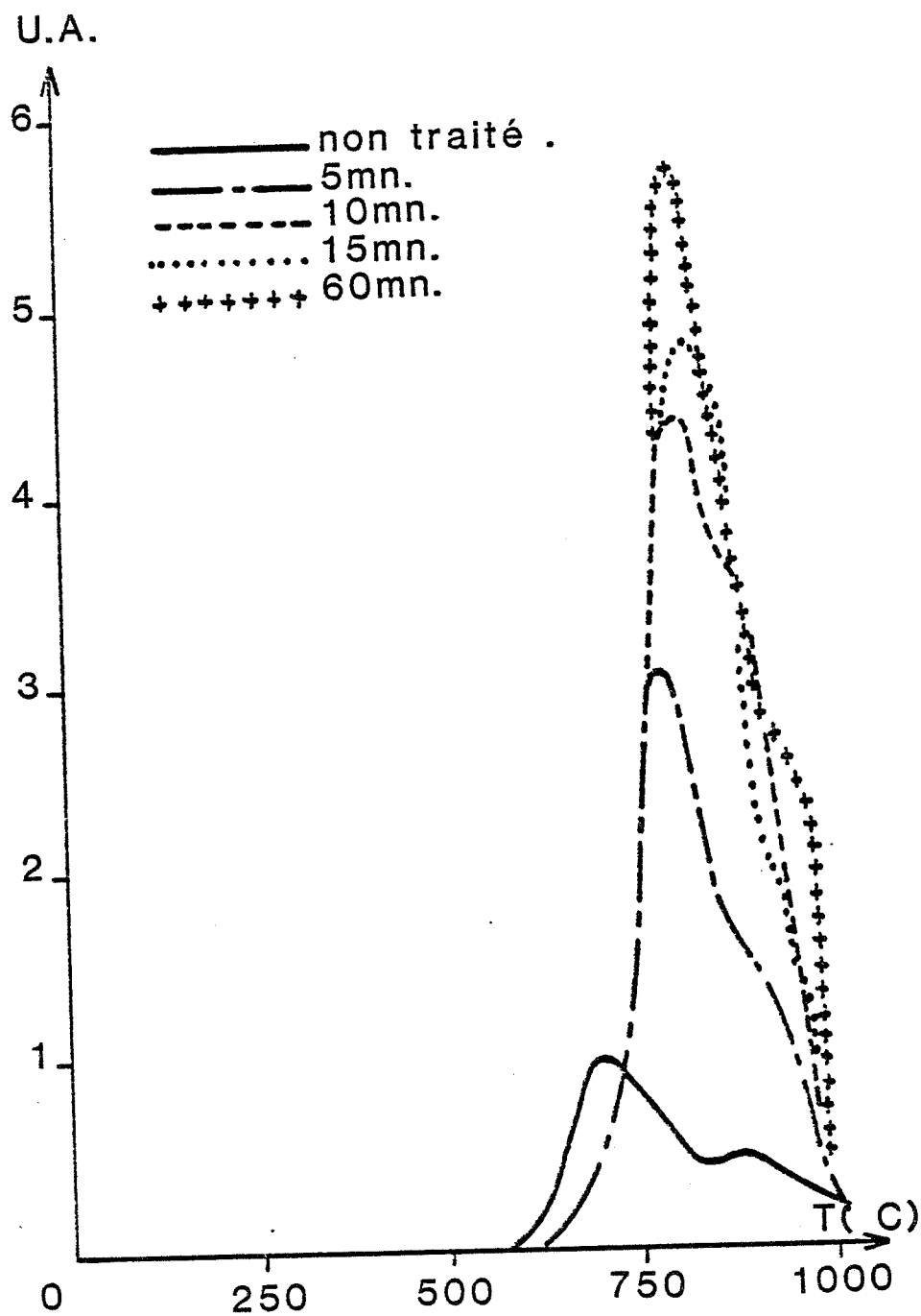


Figure III.11. : Evolution du spectre de thermodésorption de l'oxygène ($m/e=32$) en fonction de la durée du traitement.

On remarque que l'adsorption de SO_2 est rapidement réalisée quand la durée du traitement se situe entre 2 et 15 minutes. Pour une durée de 60 minutes, l'adsorption de SO_2 semble arriver au point de saturation puisque la surface totale du spectre relatif au rapport $m/e = 48$ ou $m/e = 64$ évolue lentement entre 15 et 60 minutes.

III.2.6.2.2. *Evolution des spectres relatifs au rapport $m/e = 18$*

Les figures III.12. et III.13. illustrent l'évolution des spectres relatifs à la désorption des groupements hydroxyles qui correspond à la détection du signal $m/e = 18$.

Le pic le plus intense situé à 550°C qui constitue l'élément majeur du spectre de désorption d'un échantillon de dioxyde d'étain non traité, disparaît au fur et à mesure de l'accroissement du temps de traitement. Pour une durée de traitement de 5 minutes, sa surface a diminué de moitié.

De son côté, le pic situé à 180°C et que l'on a attribué à une adsorption des molécules d'eau fixées à la surface du dioxyde d'étain par des liaisons hydrogène, grandit progressivement. En fait, l'augmentation de la surface de ce pic n'est pas comparable à la diminution de la surface du pic lié aux hydroxyles $(\text{OH}^-)_{550^\circ\text{C}}$ et il est difficile d'imaginer que le traitement a simplement modifié l'énergie de liaison des groupements hydroxyles et des groupements $(\text{OH}^-)_{550^\circ\text{C}}$ en particulier. Cette suggestion a été vérifiée par ailleurs avec nos résultats thermogravimétriques.

Quant au pic situé à 380°C , il retrouve une allure relativement symétrique dès les 5 premières minutes de traitement et il devient légèrement plus intense pour une durée de 60 minutes.

III.2.7. Discussion des résultats

Compte tenu de tous les résultats obtenus soit par les expériences de thermogravimétrie, soit par l'analyse en E.S.C.A., soit par l'adsorption infrarouge et notamment par l'étude de l'évolution des spectres de thermodésorption, on peut essayer de déterminer partiellement les différents états de surface du dioxyde d'étain avant et après traitement.

U.A.

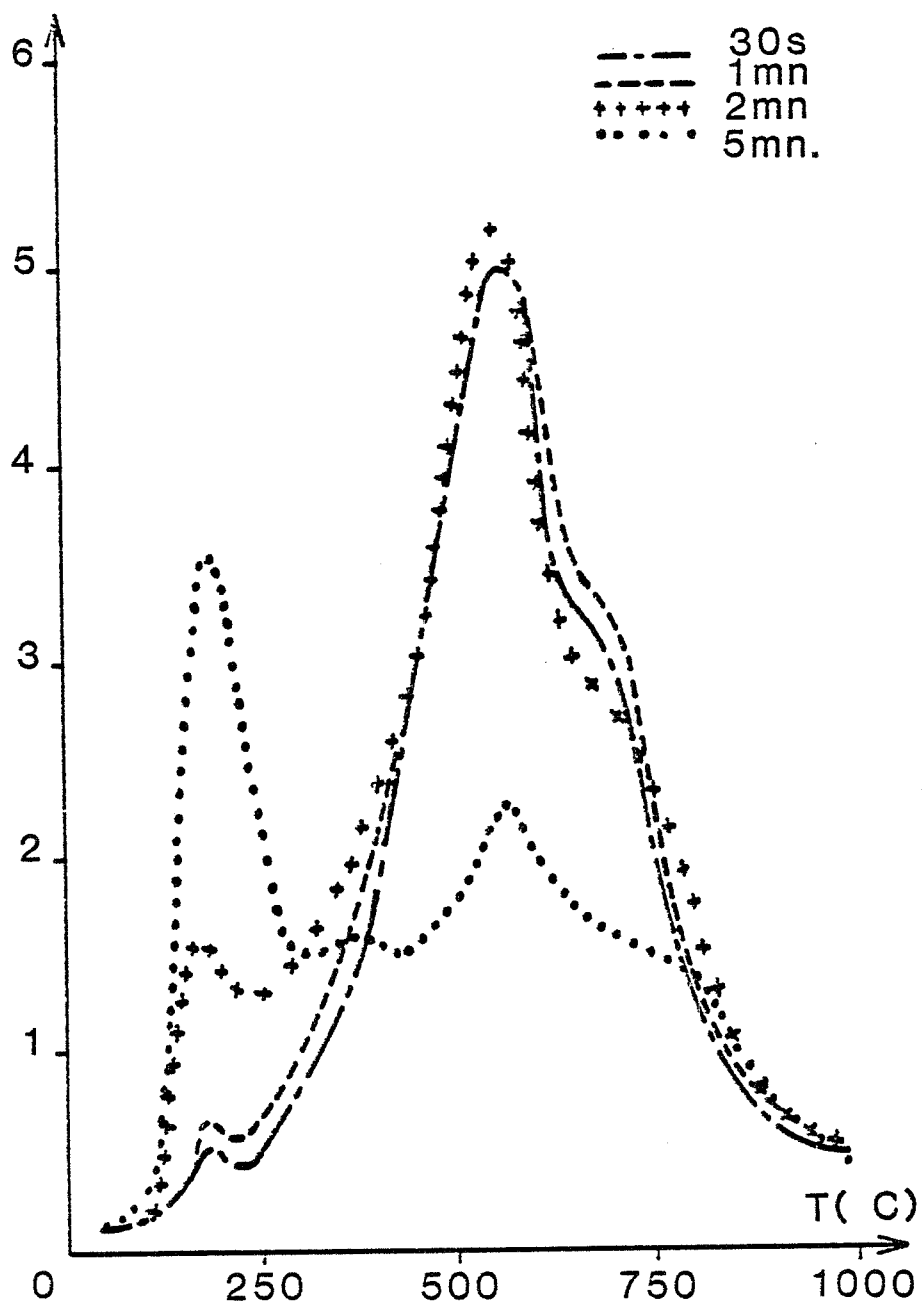


Figure III.12.: Evolution du spectre de thermodésorption de l'eau($m/e=18$) en fonction de la durée du traitement (de 30s à 5mn).

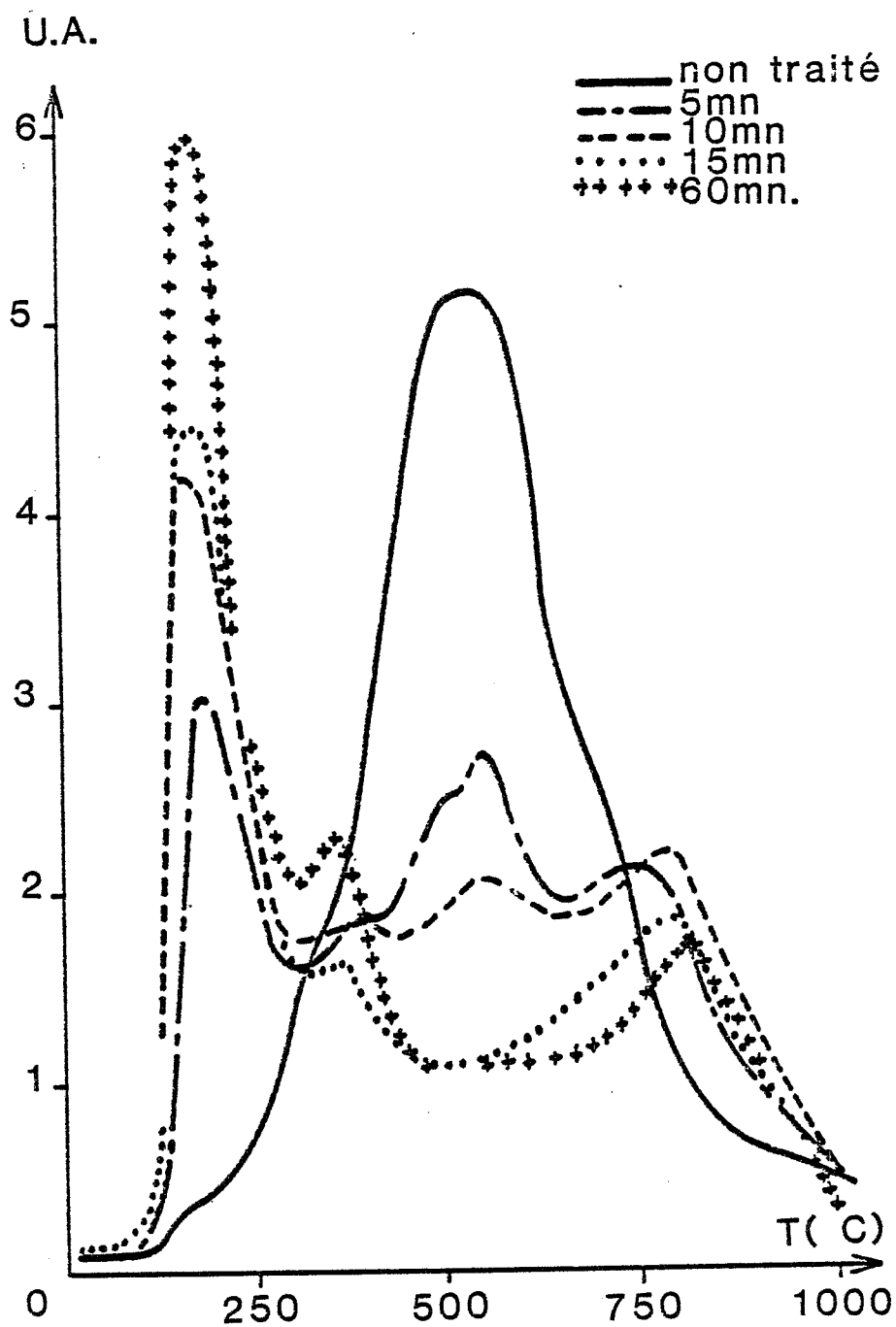


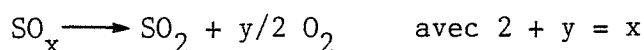
Figure III.13. : Evolution du spectre de thermodésorption de l'eau ($m/e=18$) en fonction de la durée du traitement.

Il peut être, en effet, intéressant d'analyser le mécanisme de formation de l'espèce SO_x qui peut être obtenu soit par une réaction de SO_2 avec l'oxygène de l'air ambiant soit par une réaction avec l'oxygène du réseau de l'oxyde. Or, nous avons remarqué au cours des expériences précédentes que la désorption des groupements SO_2^+ et SO^+ était accompagnée d'un important dégagement d'oxygène. C'est à ce niveau que nous allons développer la discussion suivante.

Origine de l'espèce oxygénée réagissant avec le dioxyde de soufre.

Les études obtenus par l'analyse E.S.C.A. et les expériences de thermodésorption ont révélé la présence d'un groupement SO_x à la surface de notre échantillon traité. Ce produit est naturellement le résultat d'une interaction entre le dioxyde de soufre et l'oxygène. En ce qui concerne l'origine de l'oxygène concerné, il peut provenir soit de l'oxygène gazeux présent dans le réacteur de traitement soit de l'oxygène de surface de l'oxyde.

Pour tenter d'apporter une réponse satisfaisante à ce problème, nous rappellerons ici nos résultats thermogravimétriques. Ces résultats concernent d'une part la prise de masse Δm_1 de nos échantillons non traités en présence de SO_2 et d'autre part, la perte de masse Δm_2 de nos échantillons, traités au moment de la désorption des groupements SO_x . La perte de masse Δm_2 correspond à la réaction qui peut s'écrire :



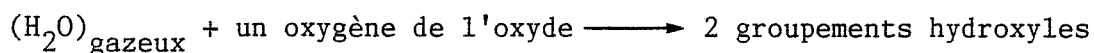
Nous avons trouvé alors :

$$\begin{aligned} \Delta m_1 &= 2,4 \text{ mg par gramme de solide} \\ \text{et } \Delta m_2 &= - 3 \text{ mg par gramme de solide} \end{aligned}$$

Un simple bilan de masse permet de démontrer qu'il est inévitable de faire intervenir certaines espèces oxygénées de la surface du matériau. Ce résultat provient en effet de l'inégalité $|\Delta m_2| > |\Delta m_1|$ qui implique l'intervention d'une nouvelle espèce autre que SO_2 au moment de la désorption.

Le problème est de connaître l'origine de cet oxygène de surface. A la température ordinaire, nous avons vu, dans le chapitre I, que la surface de l'oxyde est recouverte par des groupements hydroxyles qui utilisent les oxygènes

du réseau selon la réaction :



et qu'il peut exister plusieurs types de groupements hydroxyles différents (tous les oxygènes de l'oxyde en surface n'ayant pas de positions semblables).

Il est intéressant de considérer les conditions de désorption de ces différents types. En ce qui concerne les groupements les plus stables notés $(\text{OH}^-)_{740^\circ\text{C}}$, ils se désorbent à 740°C sous la forme d'un pic de vapeur d'eau et un pic d'oxygène. Une telle observation laisse supposer que cette désorption se fait avec un entrainement de l'oxygène de l'oxyde en surface et qu'elle ne forme aucun oxygène de surface supplémentaire.

Ce raisonnement n'est plus valable pour les trois autres types de groupements qui se désorbent sans dégagement d'oxygène. En ce qui concerne les groupements $(\text{OH}^-)_{180}$ et $(\text{OH}^-)_{340}$, les résultats expérimentaux montrent que le traitement à SO_2 n'empêche pas la disparition de ces espèces mais que le traitement semble, au contraire, faciliter la formation des groupements $(\text{OH}^-)_{180}$. On peut donc exclure que les oxygènes de surface libérés par le dégazage de ces espèces soient des oxygènes actifs vis-à-vis de SO_2 .

Les résultats concernant les groupements hydroxyles qui se désorbent à 550°C notés $(\text{OH}^-)_{550}$, nous paraissent les plus remarquables. Ces groupements sont les plus importants en nombre et l'on peut remarquer que la surface du pic de thermodésorption de ces espèces est du même ordre de grandeur que celle qui correspond au départ de l'oxygène en excès sur un échantillon traité.

Cette constatation nous a conduit à reporter sur le même graphique III.14., les résultats concernant l'évolution de la quantité de l'oxygène désorbé entre 650 et 1000°C et celle de l'eau désorbée entre 250 et 1000°C en fonction du temps de traitement. On voit alors que les deux courbes évoluent au signe près de façon parfaitement analogue : la quantité de groupements hydroxyles disparus est d'autant plus importante qu'il y a d'oxygène ou de SO_x formés.

Si l'on tient compte que le traitement à SO_2 n'est actif qu'à hautes températures c'est-à-dire au dessus de 400°C , on peut alors proposer un modèle d'interaction entre le dioxyde de soufre et le dioxyde d'étain à 500°C .

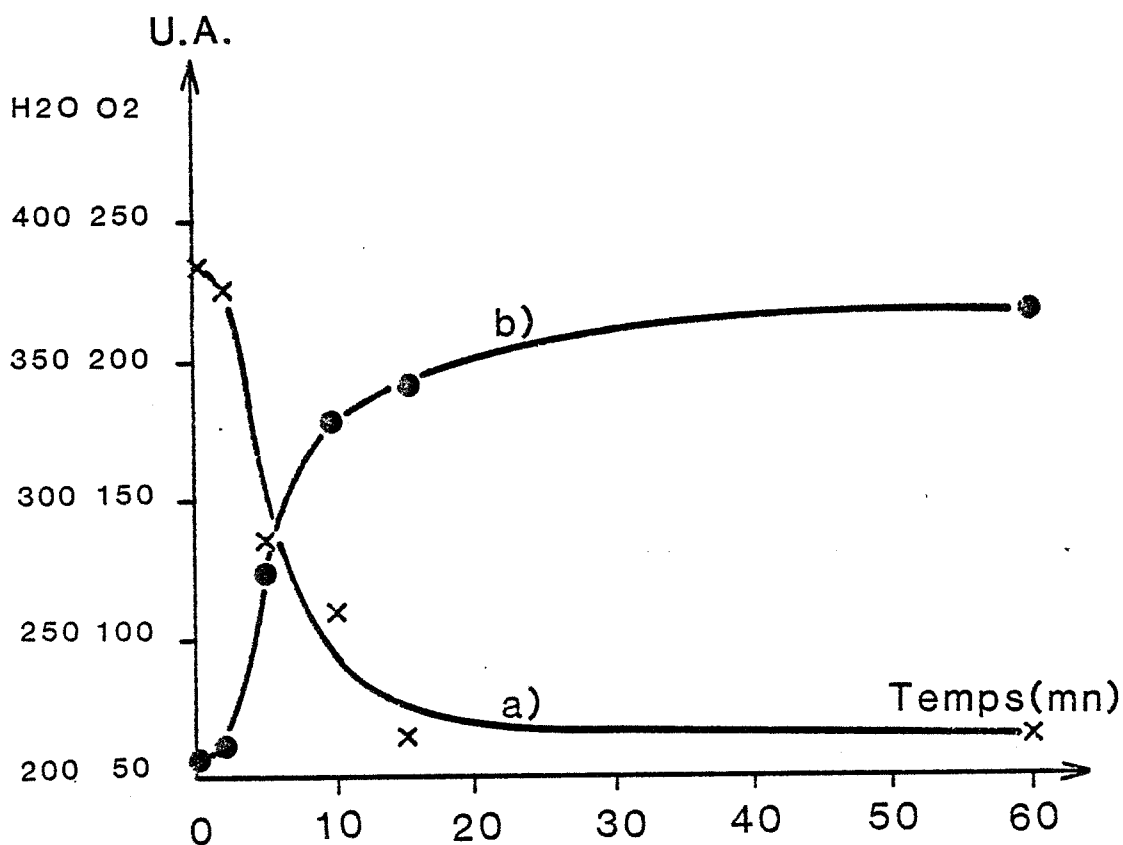
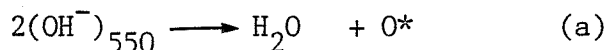


Figure III.14. : Evolution de la surface des spectres de thermodésorption de l'eau et de l'oxygène en fonction de la durée du traitement.

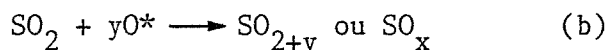
a) $m/e=18$ (hydroxyles désorbés entre 250 et 1000°C).

b) $m/e=32$ (oxygènes désorbés entre 650 et 1000°C).

A cette température le groupement $(OH^-)_{550}$ se désorbent aisément en libérant comme on l'a vu un oxygène actif de surface O^* selon la réaction :



Ces oxygènes actifs constituent alors des centres actifs d'adsorption pour SO_2 qui réagit selon la réaction :



Jusqu'à 600°C température à laquelle se désorbe SO_x , le traitement assure ainsi un phénomène de blocage irréversible des sites actifs du réseau et cela permet alors d'expliquer l'impossibilité de pouvoir régénérer la formation des groupements $(OH^-)_{550}$ à partir de la vapeur d'eau.

On a ainsi réalisé une substitution de groupement $(OH^-)_{550}^\circ C$ par des groupements SO_2 qui établissent une liaison chimique plus stable avec les oxygènes du réseau. C'est là un résultat important au niveau de l'équilibre entre SnO_2 et la vapeur d'eau. C'est en effet un problème souvent soulevé au niveau de la réponse des capteurs à gaz qui utilisent ce matériau comme l'élément sensible.

En conclusion, seuls les oxygènes les plus stables présents à la surface de l'oxyde sont susceptibles d'établir une liaison avec SO_2 pour former un groupement SO_x ; et la stabilité de ces oxygènes dépend alors de celle de SO_x .

III.2.8. Etude de la modification de la conductance électrique en fonction de la pression du dioxyde de soufre

En ce qui concerne le mécanisme du traitement à SO_2 , nous avons proposé un modèle à deux étapes élémentaires. L'une décrit la formation d'un oxygène O^* actif par la désorption d'une molécule d'eau aux alentours de 550°C. L'autre décrit l'adsorption chimique d'une molécule SO_2 sur cet oxygène actif. Cette adsorption aboutit ensuite à la formation d'une espèce SO_x fixée solidement à la surface du matériau.

Par ailleurs, la présence de cette espèce peut induire une modification de la conductivité électrique de notre matériau. Il nous a paru intéressant de réaliser des expériences concernant la conductivité électrique de celui ci en fonction de la pression du dioxyde de soufre.

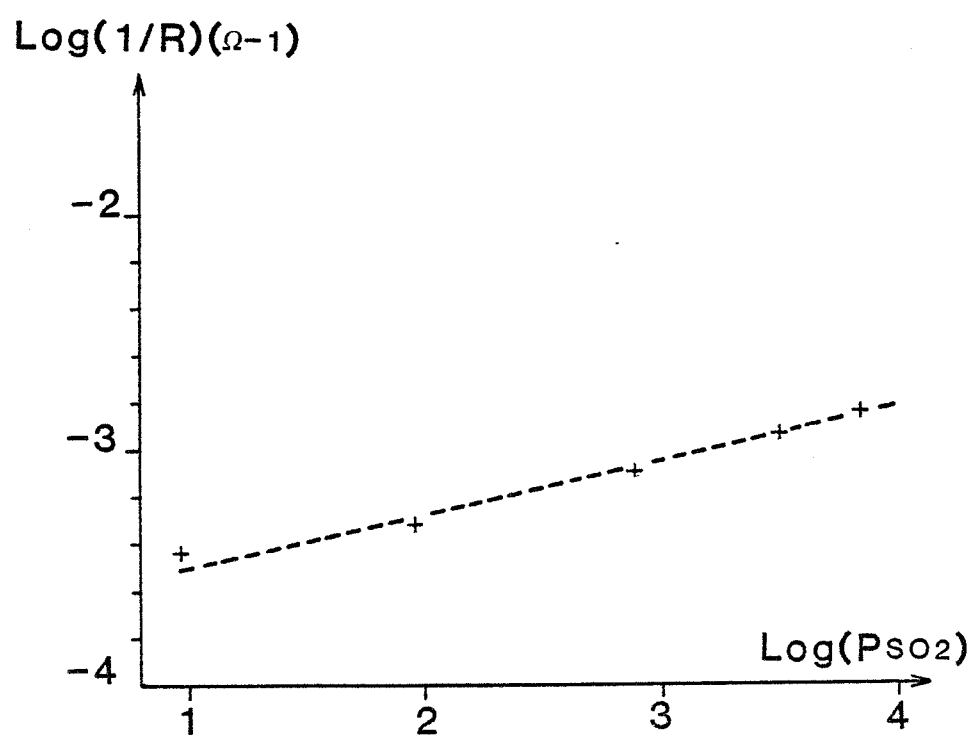


Figure III.15. : Variation de la conductance électrique en fonction de la pression de SO_2 .

III.2.8.1. Mode opératoire

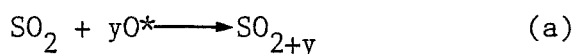
Les échantillons sont sous la forme d'une pastille frittée et ils n'ont jamais été exposés à la présence du dioxyde de soufre. Ils sont placés dans un réacteur en quartz dont le volume est de 100 cm³. Les expériences ont été réalisées sous une circulation gazeuse dont le gaz porteur est de l'air synthétique à très faible concentration de vapeur d'eau.

Nous avons utilisé un appareil Wayne-Kerr pour mesurer la conductance de ces échantillons. Les autres détails opératoires et les caractéristiques de l'appareil de mesure ont été décrits dans le chapitre II. Pour avoir de bons contacts électriques, nous avons déposé deux couches minces d'or sur chaque échantillon. Les résultats obtenus ne concernent alors que la conductivité propre du matériau. Ces expériences ont été réalisées à 420°C ; cette température est par ailleurs la température de fonctionnement usuelle des capteurs.

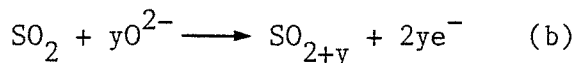
III.2.8.2. Résultats et discussion

Nous avons reporté sur la figure III.15. les valeurs de la variation de la conductance électrique du dioxyde d'étain en fonction de la pression de SO₂. Ce sont des mesures obtenues à l'équilibre entre le matériau et le gaz SO₂. Les résultats sont représentés en échelles logarithmiques avec une pente $\Delta \log (\Delta \sigma) / \Delta \log (P_{SO_2})$ qui est sensiblement égale à $\frac{1}{4}$.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'adsorption de SO₂ sur le dioxyde d'étain peut être décrite par la réaction :



Dans le cas où O* est un oxygène doublement chargé et dans l'hypothèse où l'espèce SO_{2+y} est électriquement neutre, en respectant la condition de la neutralité électrique, la réaction (a) peut s'écrire alors :



L'application de la loi d'action de masse à l'équilibre (b) conduit à la relation entre la constante d'équilibre K et les concentrations des différents éléments :

$$K = \frac{|SO_{2+y}| |e^-|^{2y}}{|O^{2-}|^y P_{SO_2}}$$

La relation entre la concentration des électrons libérés et la pression de SO_2 est alors :

$$|e^-| = k P_{SO_2}^{1/2y} \quad \text{avec} \quad k^{2y} = \frac{K \times |O^{2-}|^y}{|SO_{2+y}|}$$

Dans l'hypothèse où les porteurs majoritaires sont des électrons libres, la variation de la conductivité électrique qui est due à la présence de SO_2 , s'exprime par la relation :

$$\Delta\sigma = |e^-| = q\mu_e k P_{SO_2}^{1/2y}$$

avec q : la charge d'un électron et μ_e : la mobilité des électrons.

La pente de la courbe expérimentale $\text{Log}_{10}(\Delta\sigma) = f(\text{Log}_{10}(P_{SO_2}))$ permet de déterminer la valeur de y . On constate que la valeur de y est sensiblement égale à 2.

En reportant cette valeur de y dans l'équilibre (b), il se met sous la forme :



On voit alors qu'une molécule SO_2 s'adsorbe sur deux sites d'oxygène O^{2-} espèce doublement chargée caractéristique d'un oxygène du réseau et que cette adsorption libère quatre électrons libres. Cet échange électronique montre ainsi que le matériau est très sensible au gaz SO_2 et il devrait modifier profondément l'équilibre des charges aux environs des sites O^{2-} superficiels. Ce résultat n'est pas incompatible avec la forte liaison entre la nouvelle espèce soufrée formée et le matériau ; la stabilité de cette liaison a été précédemment révélée par les expériences de thermodésorption.

III.9. Conclusion

En conclusion, cette étude nous a permis d'analyser les différentes formes de groupements hydroxyles présents à la surface du dioxyde d'étain pur et du dioxyde d'étain après traitement gazeux. Ces groupements qui constituent les états de surface prédominants de l'oxyde ont été caractérisés par leur énergie de liaison avec le solide et cela nous a permis de distinguer différents sites d'adsorption.

En absence de traitement, l'eau peut en effet s'adsorber sous deux formes principales, énergétiquement très différentes. Dans l'hypothèse où la plupart de ces sites sont inoccupés, le dioxyde de soufre s'adsorbe préférentiellement sur les sites les plus énergétiques et nous avons démontré que ce gaz établit alors une liaison extrêmement stable avec le solide. Cette liaison se faisant par un échange électronique important, va ainsi modifier notablement la conductivité électrique du matériau.

En ce qui concerne le domaine d'application des capteurs solides à gaz, ce résultat est intéressant car il justifie certains résultats tendant à montrer que le produit traité est beaucoup moins sensible à la teneur en humidité relative environnante que le produit non traité. En présence de dioxyde de soufre adsorbé, un grand nombre de sites d'accueil pour les molécules d'eau sont en effet occupés et la substitution des groupements SO_x par un groupement d'eau apparaît peu probable si l'on tient compte de l'importante différence qu'il existe au niveau des énergies de liaisons respectives.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

ETUDE DE L'ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE ET DU BENZENE SUR LE DIOXYDE D'ETAIN

INTRODUCTION

Nous savons qu'un traitement à SO_2 modifie considérablement la réponse électrique du dioxyde d'étain qui se trouve placé en présence de nombreux gaz ou de nombreuses vapeurs organiques (16). Un tel phénomène est extrêmement complexe puis qu'il tient compte à la fois du traitement irréversible antérieur et de la nature de la phase gazeuse environnante. Sans vouloir apporter une réponse complète à ce problème, il nous a paru intéressant d'analyser les effets physico-chimiques de certains gaz sur le dioxyde d'étain non traité ou sur le dioxyde d'étain traité. Nous avons pour cela étudié l'action de l'hydrogène sulfuré et du benzène.

Le choix de ces deux composés s'est fait à partir d'un certain nombre de critères :

- tout d'abord, ces deux composés induisent des variations de conductance électrique G (Ω^{-1}) remarquables sur un échantillon de dioxyde d'étain traité : un important maximum sur la courbe $G = f(T)$ est obtenu à 100°C avec H_2S et à 400°C avec le benzène. L'hydrogène sulfuré d'origine minérale peut être considéré comme un gaz particulier dans un tel système puisqu'on sait en effet qu'il peut se décomposer pour donner naissance à une quantité de dioxyde de soufre et que c'est justement ce gaz qui assure le traitement antérieur.

- enfin, le benzène apparaît être un élément représentatif d'un grand nombre de vapeurs organiques qui induisent un phénomène analogue dans le même domaine de température ($T \neq 400^\circ\text{C}$).

IV.1. ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE SUR LE DIOXYDE D'ETAIN

Comme dans le chapitre précédent, nous avons adopté d'étudier l'interaction entre l'hydrogène sulfuré et le dioxyde d'étain au moyen d'un certain nombre

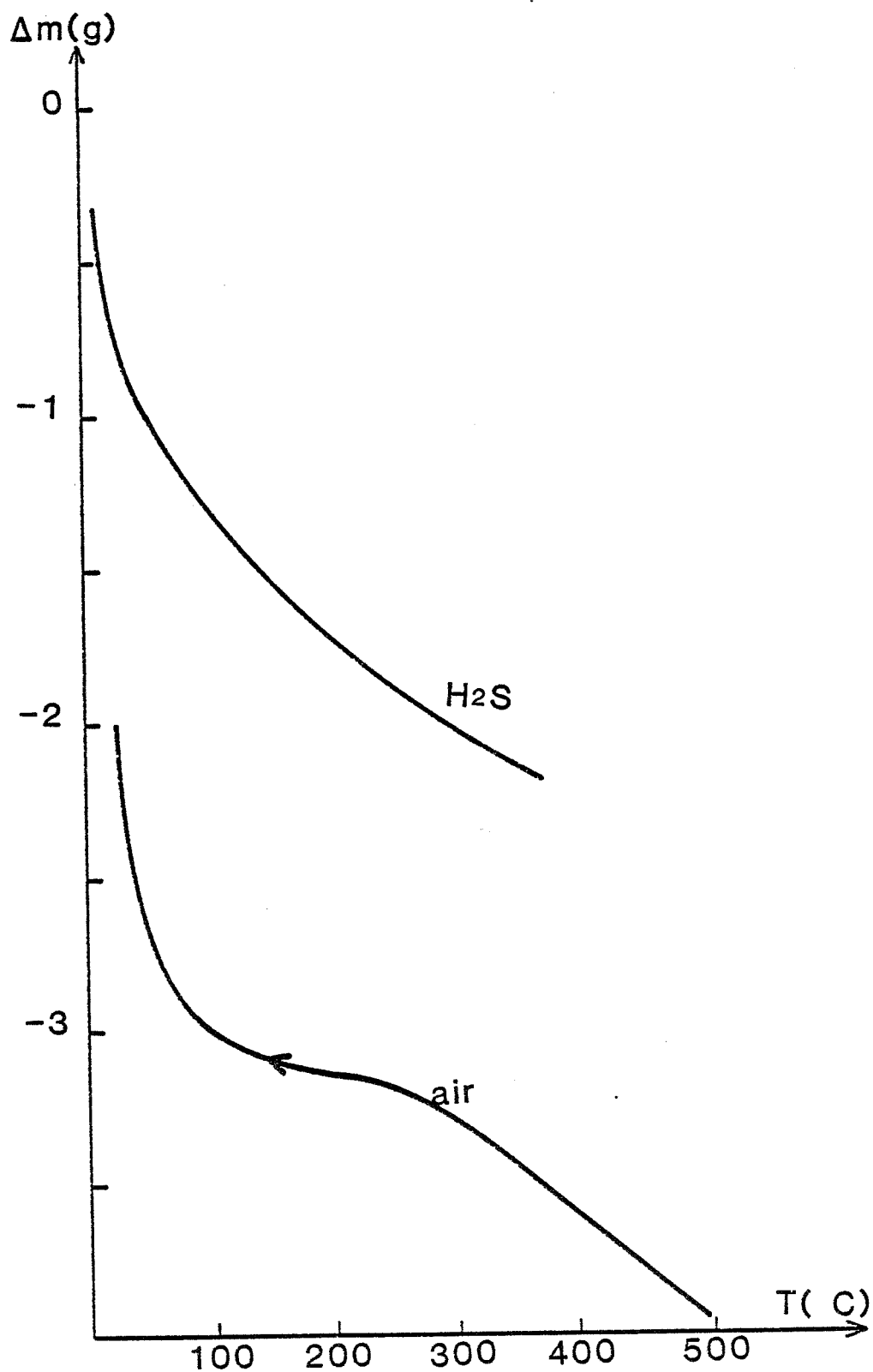


Figure IV.1.: Evolution de la masse d'un échantillon de SnO₂ non traité(1g) en fonction de la température et de la présence de H₂S.

d'expériences thermogravimétriques ou de thermodésorption. Dans le cas de l'hydrogène sulfuré, il nous a paru particulièrement intéressant de pouvoir caractériser certaines discontinuités dans le mode d'adsorption de ce gaz par des mesures de potentiel de surface. Cette technique est, en effet, bien adaptée pour suivre une évolution des états électroniques d'une surface et par suite la réactivité même d'un gaz avec une surface. Comme nous allons le voir, elle s'est révélée extrêmement précieuse dans ce cas précis.

IV.1.1. Etude thermogravimétrique

L'adsorption de H_2S sur le dioxyde d'étain a été étudiée au moyen d'une thermobalance. Nous avons travaillé sous circulation gazeuse d'air pur chargé en hydrogène sulfuré avec un débit de 50 cm^3 par minute et sur une masse d'échantillon de 2 grammes. Là encore, nous avons adopté de travailler dans des conditions isobares ou dans des conditions isothermes.

IV.1.1.1. Etude isobare

Les courbes isobares ont été enregistrées en descente de température ($2^\circ/\text{mn}$) dans un domaine de température compris entre 400 et 20°C et sous 500 ppm de H_2S . Le gaz est introduit à 400°C pendant deux heures avant de lancer la descente en température. Ces expériences ont été réalisées sur un échantillon non traité et sur un échantillon traité de SO_2 .

Les figures IV.1 et IV.2 représentent l'ensemble de nos résultats obtenus respectivement sur un matériau non traité et sur un matériau traité. Les courbes de la figure IV.1 permettent tout d'abord de mettre en évidence en très importante adsorption du H_2S sur l'échantillon non traité. A 400°C , le gain de masse est de l'ordre de $1,4\text{ mg}$ par gramme de produit. On peut aussi remarquer que l'allure générale de ces deux courbes est très différente. Sur l'échantillon traité (figure IV.2) on constate, par contre, que l'action de H_2S se traduit par des effets beaucoup plus faibles et que les deux courbes représentatives des gains de masse sous air et sous 500 ppm de H_2S , sont affines. Dans ce cas, l'allure des courbes est à rapprocher de celle obtenue sur l'échantillon non traité en présence de H_2S .

Cette dernière remarque associée à la forte prise de masse observée sur l'échantillon non traité peut laisser supposer que H_2S assure, lui aussi,

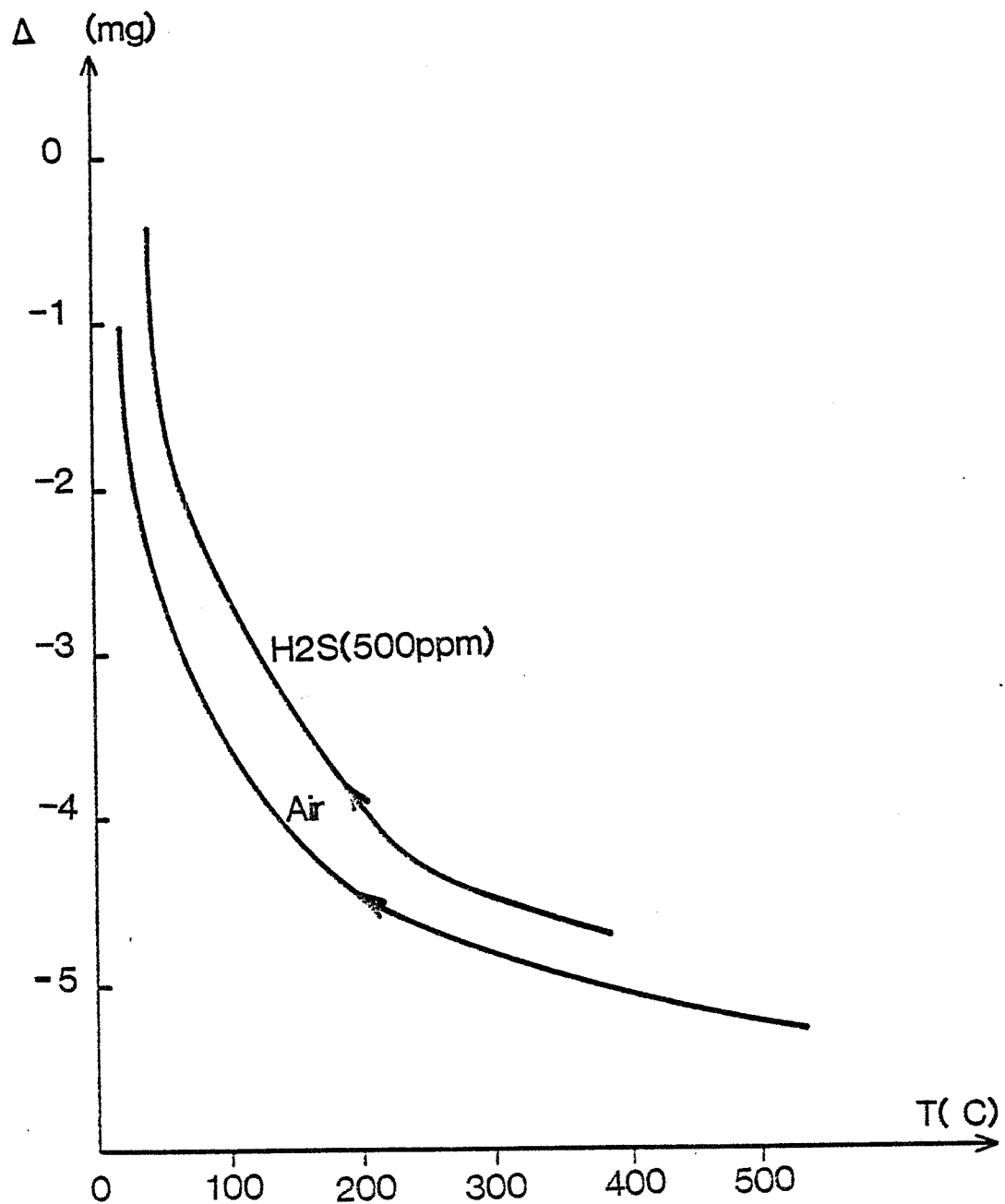


Figure IV.2.: Evolution de la masse d'un échantillon de SnO₂ traité (1g) en fonction de la température et de la présence de H₂S.

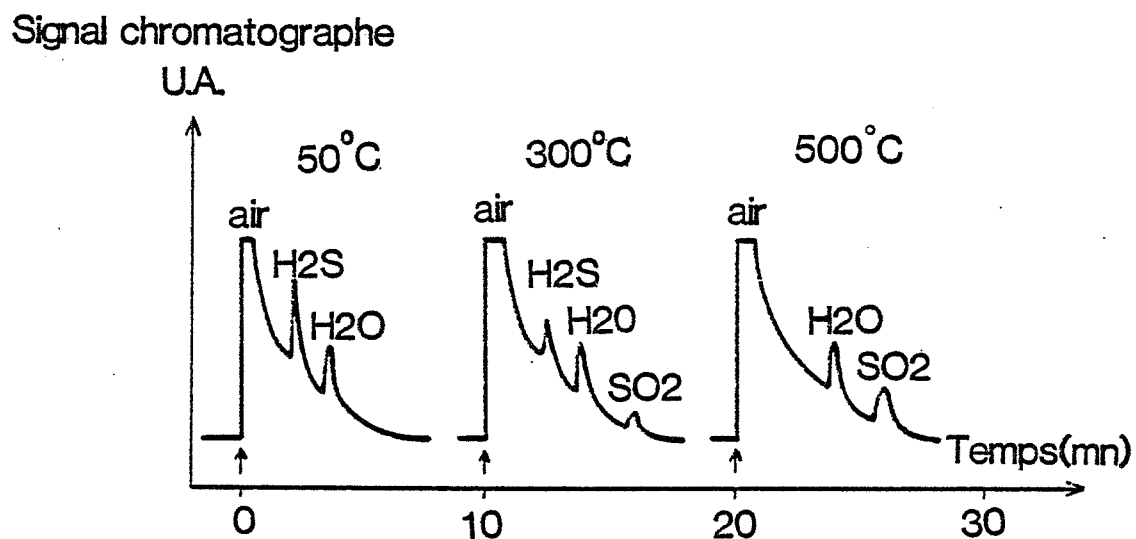


Figure IV.3. : Evolution de l'activité catalytique de SnO_2 vis à vis de la décomposition de H_2S (400 ppm dans l'air) en fonction de la température.

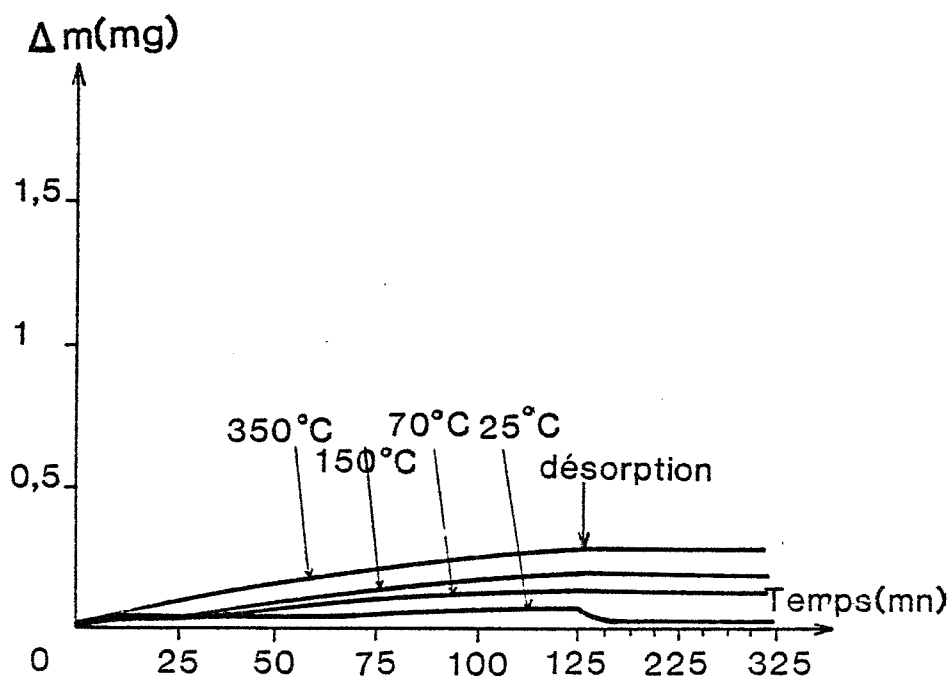


Figure IV.4. : Cinétique d'adsorption de H_2S (50ppm) sur SnO_2 (1g).

un traitement comparable à celui de SO_2 . Cette hypothèse se justifie d'autant plus que l'on sait que H_2S peut se décomposer pour donner du dioxyde de soufre.

Un certain nombre d'expériences réalisées en collaboration avec C. Pijolat nous a permis de vérifier d'une part et d'établir les conditions thermiques d'autre part d'une telle décomposition. Pour cela, nous avons fait circuler H_2S sur notre échantillon chauffé à différentes températures ; à l'aide d'un chromatographe, nous avons analysé en sortie du réacteur la nature et la concentration de différents gaz.

Les résultats obtenus à différentes températures sont reportés sur la figure IV.3. On constate que H_2S peut effectivement se transformer en SO_2 et que la quantité formée dépend de la température du travail. La transformation est pratiquement complète lorsque la température est de l'ordre de 500°C .

Cette transformation est le résultat d'une réaction du type :



On peut alors penser que l'apparition de SO_2 à 400°C va provoquer un traitement de notre solide comparable à celui observé avec SO_2 pur. La forte prise de masse à 400°C observée sur l'échantillon non traité en présence de H_2S (figure IV.1.) peut alors correspondre à une adsorption irréversible de SO_2 . Ce résultat semble être confirmé par les observations faites sur l'échantillon traité. En effet, on constate que l'échantillon traité adsorbe une très faible quantité de gaz. Ce résultat provient du fait que les sites actifs d'adsorption de SO_2 sont déjà occupés et il ne s'agit là que d'une simple chimisorption.

Par conséquent, dans la suite de ce travail, nous avons choisi de travailler avec des échantillons non traités et nous allons tenter d'analyser les effets de traitement dû à l'adsorption de H_2S .

IV.1.1.2. Etudes isothermes

Sur un échantillon non traité, une série d'expériences isothermes ont été réalisées à 25, 70, 150 et 350°C sous différentes pressions de H_2S : 50, 120 et 500 ppm. Les résultats thermogravimétriques sont reportés sur les figures IV.4., IV.5. et IV.6. A l'exception des courbes relevées à 25°C ,

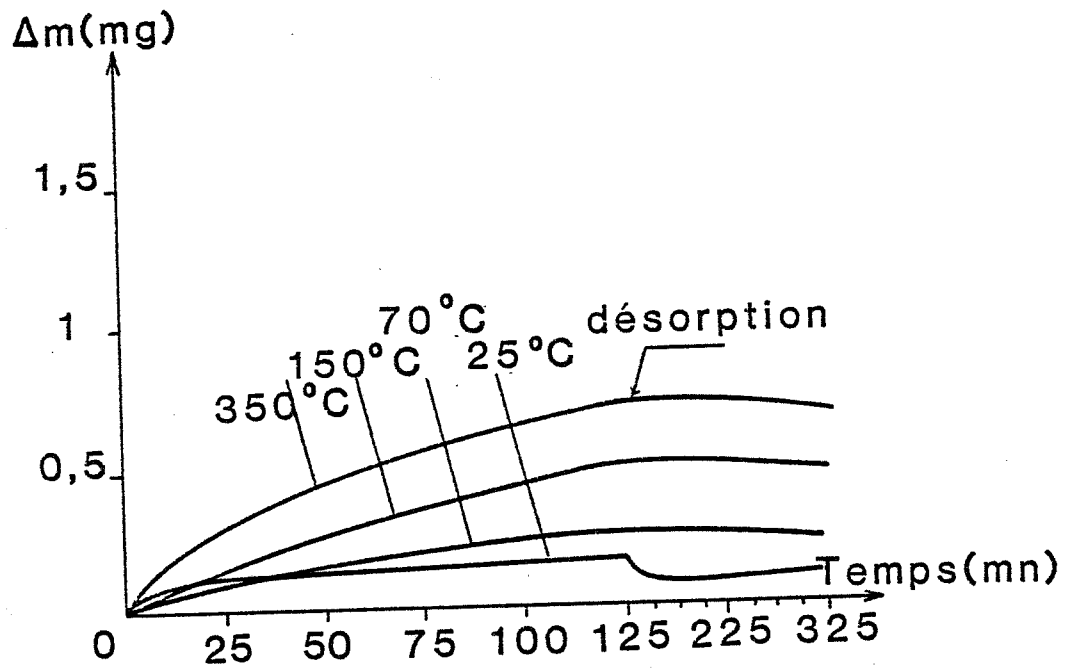


Figure IV.5. : Cinétique d'adsorption de H₂S (200ppm) sur SnO₂(1g).

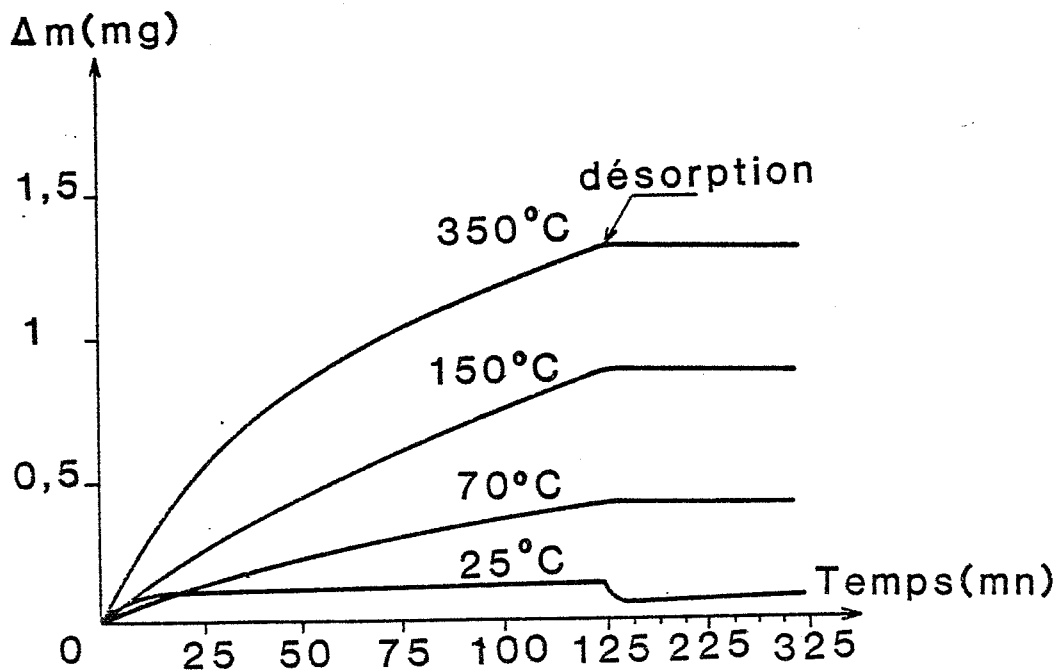


Figure IV.6. : Cinétique d'adsoption de H₂S (500ppm) sur SnO₂(1g).

on constate que même au bout de deux heures l'équilibre entre le gaz et le solide n'est pas encore atteint. Quelque soit la concentration du gaz, ces différentes courbes ont une allure semblable.

En revanche, les courbes cinétiques réalisées à 25°C sont d'allures très différentes par rapport aux précédentes : elles se présentent avec une vitesse initiale d'adsorption beaucoup plus grande et elles atteignent un palier au bout de 25 minutes seulement.

Pour mettre en valeur l'influence de la température sur les quantités des gaz adsorbés, nous avons reporté sur la figure IV.7. les différentes variations de masse de notre échantillon pour un temps d'adsorption de 120 minutes à différentes températures et en fonction de la pression. Ces courbes permettent de constater une discontinuité dans le régime d'adsorption entre les basses températures ($T < 70^{\circ}\text{C}$) et les hautes températures ($T > 70^{\circ}\text{C}$).

De tels résultats laissent supposer qu'il pourrait exister deux modèles d'adsorption de H_2S en fonction de la température de travail.

Par ailleurs, après l'adsorption de H_2S , seules les remises sous air pur effectuées à 25°C entraînent une diminution de masse de l'échantillon étudié. Ces résultats montrent donc que les molécules adsorbées se fixent irréversiblement à la surface lorsque l'adsorption de H_2S se réalise à haute température.

Pour tenter de justifier l'hypothèse concernant les deux courbes d'adsorption de H_2S nous avons réalisé un certain nombre d'expériences en potentiel de surface.

IV.1.2. Mesure du potentiel de surface

Dans l'hypothèse où il existe deux mécanismes d'adsorption pour le gaz H_2S , on peut penser que les espèces chimisorbées à la surface de notre matériau seront de natures et de charges différentes. Pour tenter de justifier un tel modèle, nous avons choisi de suivre l'évolution des états énergétiques de notre surface par des mesures de potentiel de surface.

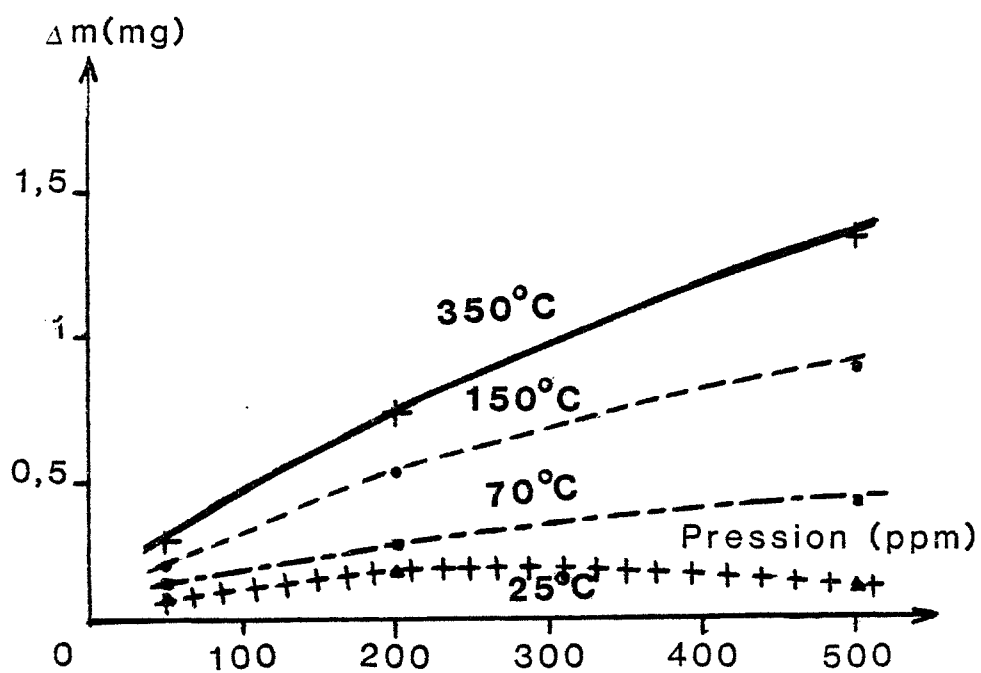


Figure IV.7. : Variation de masse d'un échantillon non traité (1g) en fonction de la pression de H_2S .

Potentiel de surface

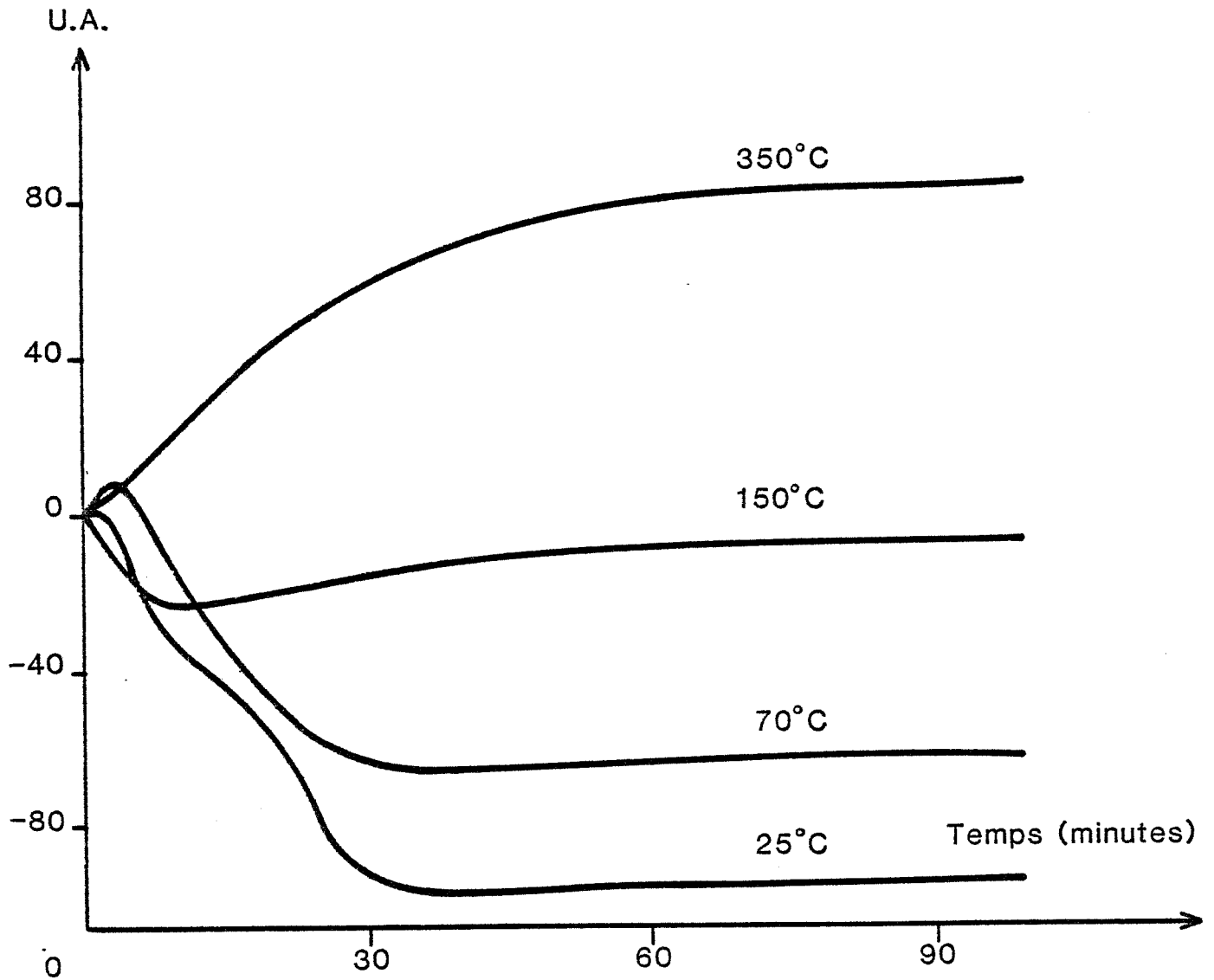


Figure IV.8. : Potentiel de surface. Réponse isotherme d'une pastille de SnO_2 non traité sous 1000ppm de H_2S dans l'air.

Nous avons utilisé un condensateur vibrant pour déterminer la variation du potentiel de surface en prenant une feuille mince d'or comme électrode de référence. Le principe de fonctionnement de ce type d'appareil a été décrit dans le chapitre II. Il faut retenir que cet appareil délivre une tension proportionnelle à l'accumulation des charges à la surface du matériau constituant l'électrode de mesure. Par ailleurs, un calcul développé dans le chapitre II permet de relier cette tension à la variation du travail d'extraction $\Delta\phi$ des électrons du solide ainsi qu'à la quantité des espèces adsorbées N . On obtient alors la relation :

$$q \Delta V_S = \Delta\phi = f(N)$$

où ΔV_S désigne la variation du potentiel de contact, q est la charge d'un électron et la fonction f est définie selon les hypothèses de simplification adoptées.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.8. L'influence de la température permet là encore de distinguer les résultats obtenus à basse température des résultats obtenus à haute température.

La différence est importante puisqu'on note une inversion dans le sens de variation du signal. On remarque aussi que les courbes obtenues à 25°C, à 70°C et à 150°C ne sont pas monotones et certaines anomalies sont présentes dans les trente premières minutes de la réaction. Cela peut laisser supposer la superposition de deux phénomènes compétitifs dans le domaine des basses températures. Ce point sera particulièrement évoqué dans la discussion. Ces expériences montrent donc de façon très explicite que les phénomènes de surface sont de nature très différente si l'on travaille à basse ou à haute température. La mesure du potentiel de surface apparaît ici comme une méthode extrêmement sensible.

IV.1.3. Analyse par thermodésorption

Du point de vue expérimental, nous avons adopté la même procédure que celle décrite dans le chapitre III et qui a été utilisée pour analyser les états de surface du dioxyde d'étain après un traitement à SO_2 .

Compte tenu des résultats précédents, nous avons effectué des expériences sur deux types d'échantillons, ce sont respectivement :

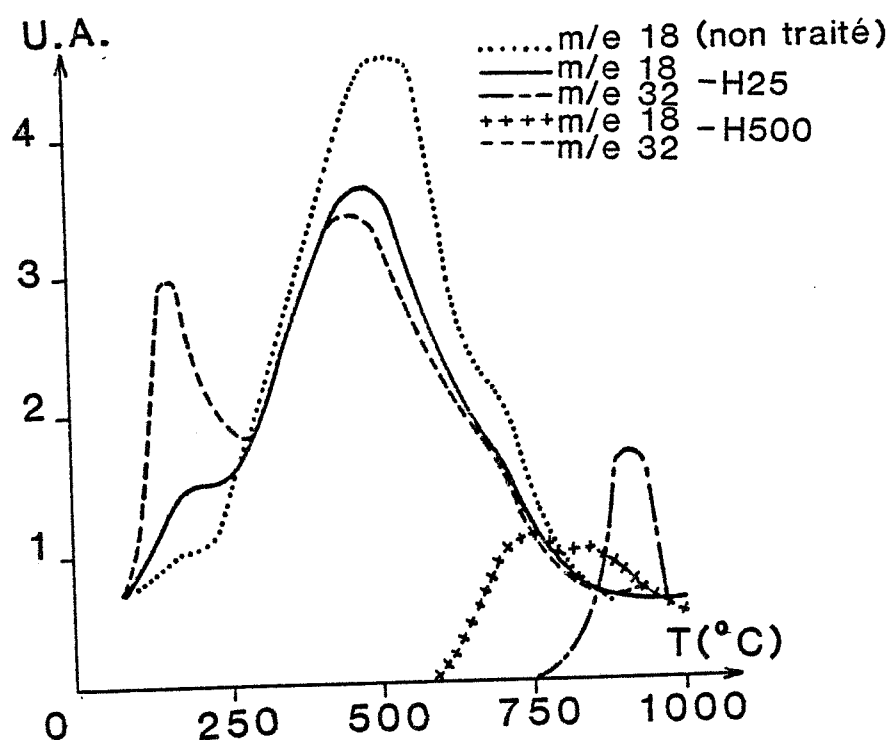


Figure IV.9.: Spectres de thermodésorption des espèces adsorbées sur SnO_2 selon la température du traitement à H_2S .

.Traitement à 25°C (H25).

.Traitement à 500°C (H500).

- des échantillons appelés H25 qui ont séjourné dans une atmosphère polluée par 500 ppm de H_2S à $25^\circ C$ pendant 120 minutes.
- des échantillons appelés H500 qui ont séjourné dans une atmosphère polluée par 500 ppm de H_2S à $500^\circ C$ pendant 60 minutes.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les spectres obtenus par la thermodésorption permettent de caractériser la surface du dioxyde d'étain non traité. En effet, les espèces adsorbées les plus abondantes à la surface de ce matériau sont des formes adsorbées d'eau et des formes oxygénées. Les dernières ne se désorbent qu'à partir de $600^\circ C$ et le spectre correspondant présente deux pics relativement intenses à 740 et $800^\circ C$. En ce qui concerne les espèces dérivées des molécules d'eau, leur quantité est très élevée et leur spectre possède quatre pics situés à 180 , 340 , 550 et $740^\circ C$. Le pic le plus intense qui se trouve à $550^\circ C$, est relatif à une forme d'hydroxyle très active. Lors d'un traitement à SO_2 , ces hydroxyles réagissent avec les molécules de SO_2 et la surface de notre matériau se trouve extrêmement transformée.

Ces différents spectres du matériau non traité seront pris comme références aussi bien pour l'aspect qualitatif que l'aspect quantitatif.

Sur les deux types d'échantillons H25 et H500, nous avons détecté là encore, à propos de la nature des gaz désorbés, de la vapeur d'eau, du dioxyde de soufre et de l'oxygène.

En ce qui concerne le spectre de l'eau relevé sur l'échantillon H25, il se caractérise par un spectre proche de celui que l'on a relevé sur un échantillon non traité, à savoir quatre espèces différentes avec un important maximum à $550^\circ C$ (figure IV.9.). Seul le pic situé à basse température ($180^\circ C$) apparaît légèrement plus intense. Quant à l'échantillon H500, ce spectre évolue pour donner un pic à $180^\circ C$ beaucoup plus intense que précédemment. Le pic à $550^\circ C$ n'est que faiblement diminué.

En ce qui concerne l'oxygène et les espèces soufrées, elles se désorbent dans les deux cas de traitement, simultanément et dans un rapport $I_{32}/I_{48} = 2$ compatible avec une désorption de SO_x ($x > 2$). En fait, pour l'échantillon H500, cette désorption se traduit par deux pics situés à 780 et $900^\circ C$ identiques à ceux observés avec l'échantillon traité à SO_2 . Par contre, pour l'échantillon H25, cette désorption est différente en température, et elle se traduit par un pic situé à $910^\circ C$.

En conséquence, ces résultats permettent de constater que le traitement à H_2S à $500^\circ C$ transforme la surface du dioxyde d'étain et que le spectre de thermodésorption du matériau nouveau est proche de celui du matériau traité avec SO_2 à la même température. On note toutefois que la disparition du pic à $550^\circ C$ est beaucoup moins visible avec H_2S qu'avec une forte concentration de SO_2 . Ce phénomène a été observé avec SO_2 pour un temps de traitement très court voir la figure III.12. du chapitre III concernant l'interaction de SO_2 sur le dioxyde d'étain.

En ce qui concerne les résultats obtenus avec le produit H25, il est intéressant de noter un certain nombre de points positifs à propos de son spectre de thermodésorption :

- 1°) Le spectre de l'eau est proche de celui observé sur le dioxyde d'étain pur et on peut alors penser qu'il y a pas eu de traitement comparable à celui qu'on obtient avec SO_2 ou avec H_2S introduit à $500^\circ C$.
- 2°) Le spectre de l'oxygène et des produits soufrés, qui se désorbent à $910^\circ C$, permettent de constater que H_2S adsorbé à $25^\circ C$ a nécessairement réagi avec la surface de l'oxyde.

Ces résultats laissent alors sous entendre un traitement de surface ; mais dans ce cas, le produit formé est de nature différente de celui observé sur l'échantillon H500 puisque la forme des deux spectres et les températures des pics de désorption ne sont pas semblables.

Les résultats obtenus posent alors le problème de la réactivité de H_2S en fonction de la température et c'est sur ce point particulier que nous allons discuter.

IV.1.4. Discussion sur la réactivité de l'hydrogène sulfuré en fonction de la température

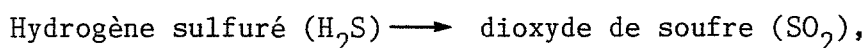
Des résultats précédents, il est intéressant de remarquer que les spectres de l'oxygène et les produits soufrés relevés sur le produit H25 et sur le produit H500 sont différents :

En ce qui concerne l'interaction entre H_2S introduit à $25^\circ C$ et le dioxyde d'étain on peut envisager plusieurs hypothèses :

- 1°) La liaison entre H_2S et le dioxyde d'étain est très faible et le gaz va se désorber au moment du chauffage de l'échantillon. Dans ce cas, il n'y a plus de raison de détecter un dégagement de produits soufrés et d'oxygène à partir de $600^\circ C$. Cette possibilité ne peut donc pas être envisagée.
- 2°) Le gaz H_2S établit une liaison chimique avec le dioxyde d'étain.

Deux cas pouvant alors se présenter :

- a) Si au cours du chauffage de l'échantillon, le gaz H_2S adsorbé peut se décomposer suivant la réaction



on devrait se trouver alors dans les conditions de traitement avec SO_2 et observer un dégagement d'oxygène et d'espèces soufrées sous la forme d'un spectre à deux pics situés à 780 et $900^\circ C$. Or, ce n'est pas exactement le cas puisque nous avons vu que l'oxygène et le produit soufré se sont désorbés à la plus haute température sous forme d'un seul pic situé à $910^\circ C$. Cette éventualité ne peut donc être envisagée.

- b) H_2S a réagi avec le dioxyde d'étain suivant un mécanisme qui ne fait pas appel à la présence de SO_2 .

Compte tenu des résultats enregistrés par chromatographie et concernant la décomposition de H_2S on peut penser que ce mécanisme sera favorisé à basse température.

Une telle remarque justifie alors nos résultats thermogravimétriques et nos résultats concernant le potentiel de surface. Par ailleurs, il n'est pas exclu d'envisager une compétition entre les mécanismes précédemment décrits concernant l'adsorption de H_2S sur le dioxyde d'étain à basse et à haute température. En effet, nous avons observé que la quantité de SO_2 formé par la décomposition de H_2S est d'autant plus faible que l'on se trouve à basse température. Ce caractère de décomposition de H_2S permettrait alors de justifier l'allure originale des courbes cinétiques obtenues par des mesures du potentiel de surface et par des mesures thermogravimétriques.

En ce qui concerne le mécanisme réactionnel entre le gaz H_2S et le dioxyde d'étain à $250^\circ C$, nous avons essayé de voir quel pourrait être le rôle de l'oxygène. Pour cela, nous avons adopté la procédure suivante : après un traitement

à H_2S à 25°C et durant 120 minutes, l'échantillon est chauffé sous air jusqu'à 500°C où il est maintenu pendant 60 minutes. L'échantillon refroidi est ensuite analysé par thermodésorption. Les résultats obtenus sont identiques à ceux de l'échantillon H25 initial.

Une telle expérience permet ainsi de constater que le produit formé par l'action de H_2S à basse température est un composé stable dans nos conditions expérimentales et que sa nature n'est pas modifiée par un traitement thermique et par la présence de l'oxygène.

En conclusion, ce travail nous a permis de montrer qu'à haute température, l'hydrogène sulfuré pourrait être comme SO_2 un élément de traitement pour le dioxyde d'étain et que ce gaz pourrait donner lieu à la formation de deux composés stables et différents à la surface du dioxyde d'étain selon que la réaction a lieu à basse ou à haute température.

Nos investigations ne nous ont pas toutefois permis d'analyser avec plus de détails la nature du produit formé par l'action de l'hydrogène sulfuré à basse température ; mais il n'est pas exclu de pouvoir apporter certaines informations complémentaires par des mesures infra-rouge ou par des analyses en E.S.C.A..

IV.2. ACTION DU BENZENE SUR LE DIOXYDE D'ETAIN

Introduction

On sait que des vapeurs de benzène présentes dans une atmosphère d'air pur induisent vers 400°C un important maximum sur la courbe de la conductance électrique $G(\Omega^{-1}) = f(T)$ d'un échantillon de dioxyde d'étain traité par le dioxyde de soufre. On sait aussi qu'un tel résultat ne peut pas s'interpréter simplement par une simple modification de l'action catalytique du dioxyde d'étain au niveau de la décomposition du benzène. Ce dernier point sera expliqué en détails et sera exploité dans ce chapitre. Les courbes de concentration en CO_2 (figure IV.13.) relevées à partir d'un chromatographe sont, en effet, très explicites et elles permettent de montrer simplement que la décomposition du benzène est maximale au dessus de 400°C .

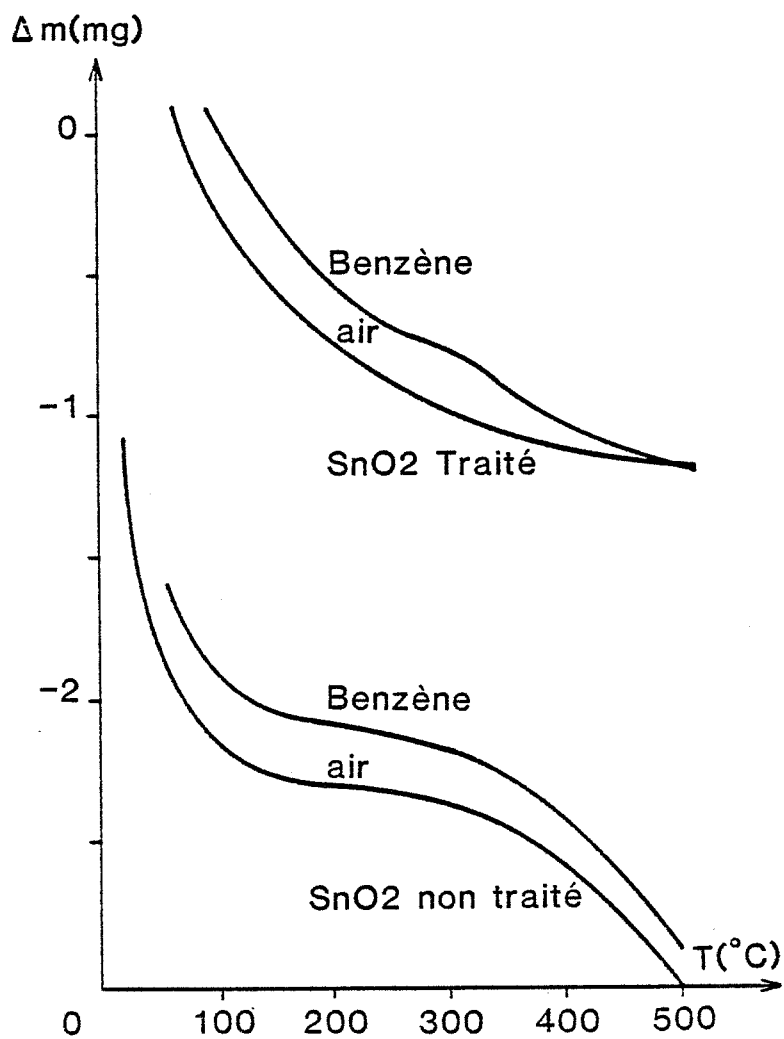


Figure IV.10. : Evolution de la masse d'un échantillon (1g) traité et non traité en fonction de la température et de la présence de benzène (1000ppm dans l'air)

Il s'en suit que, là encore, les phénomènes observés paraissent extrêmement complexes et que comme précédemment nous avons choisi d'étudier l'adsorption du benzène par des méthodes thermiques d'analyse.

IV.2.1. Analyse thermogravimétrique

IV.2.1.1. Etude isobare

Les expériences sont réalisées en descente en température ($2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) sous circulation d'air pur ou sous circulation d'air pur en présence de 1000 ppm de benzène. Dans le dernier cas, le benzène est introduit sur un échantillon chauffé à 500°C durant une heure avant la descente en température. Les différents résultats sont reportés sur la figure IV.10. Pour mieux expliciter l'influence du benzène, nous avons reporté sur la figure IV.11. la différence de prise de masse des échantillons sous air pollué à 1000 ppm de benzène et des échantillons sous air pur.

En présence de benzène, la différence de comportement entre les deux types d'échantillons apparaît essentiellement dans le domaine des hautes températures, c'est-à-dire au dessus de 300°C .

Dans cette zone de température, on peut, en effet, constater que les prises de masse sont plus importantes avec un échantillon non traité qu'avec un échantillon traité. A 500°C , on peut même remarquer que la variation de masse de l'échantillon traité est pratiquement nulle alors que les effets électriques sont encore relativement importants (voir figure I.8.). Cela peut déjà laisser supposer que les effets électriques dus à l'adsorption ne sont pas directement liés à une prise de masse importante des échantillons. Ces résultats sont par ailleurs confirmés par des mesures thermogravimétriques isothermes.

IV.2.1.2. Etudes isothermes

Sous 1000 ppm de benzène, nous avons réalisé une série d'expériences dans des conditions isothermes à $450-400-300$ et 250°C . Le choix de ces températures a été déterminé pour observer le comportement cinétique de l'adsorption du benzène dans un domaine de température qui correspond à la présence du pic sur la caractéristique conductance électrique en fonction de la température

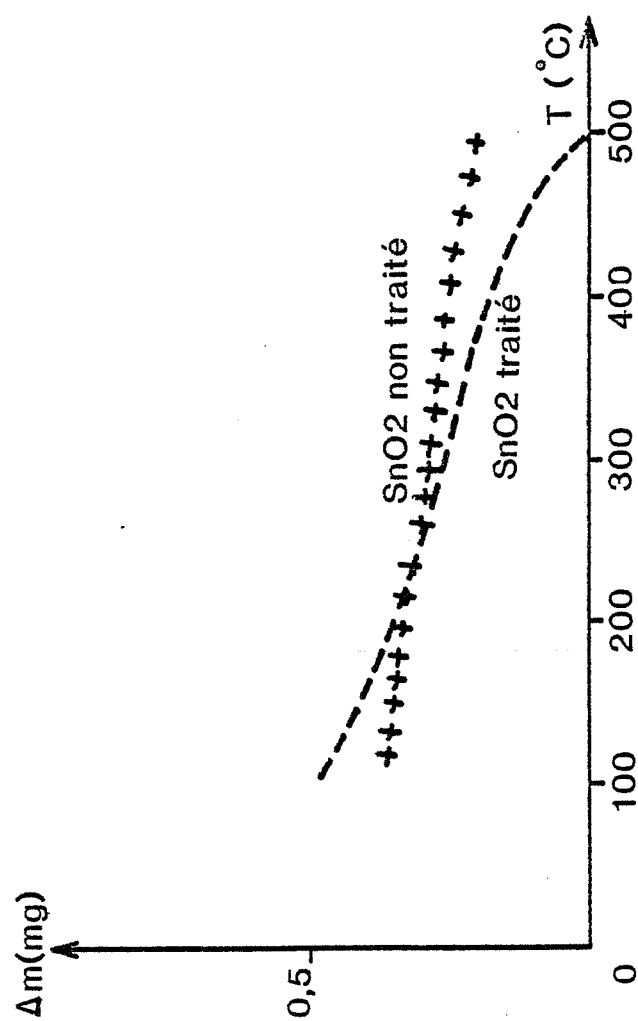


Figure IV.1.1.: Evolution de la prise de masse exédaire d'un échantillon sous benzène par rapport à un échantillon sous air en fonction de la température.

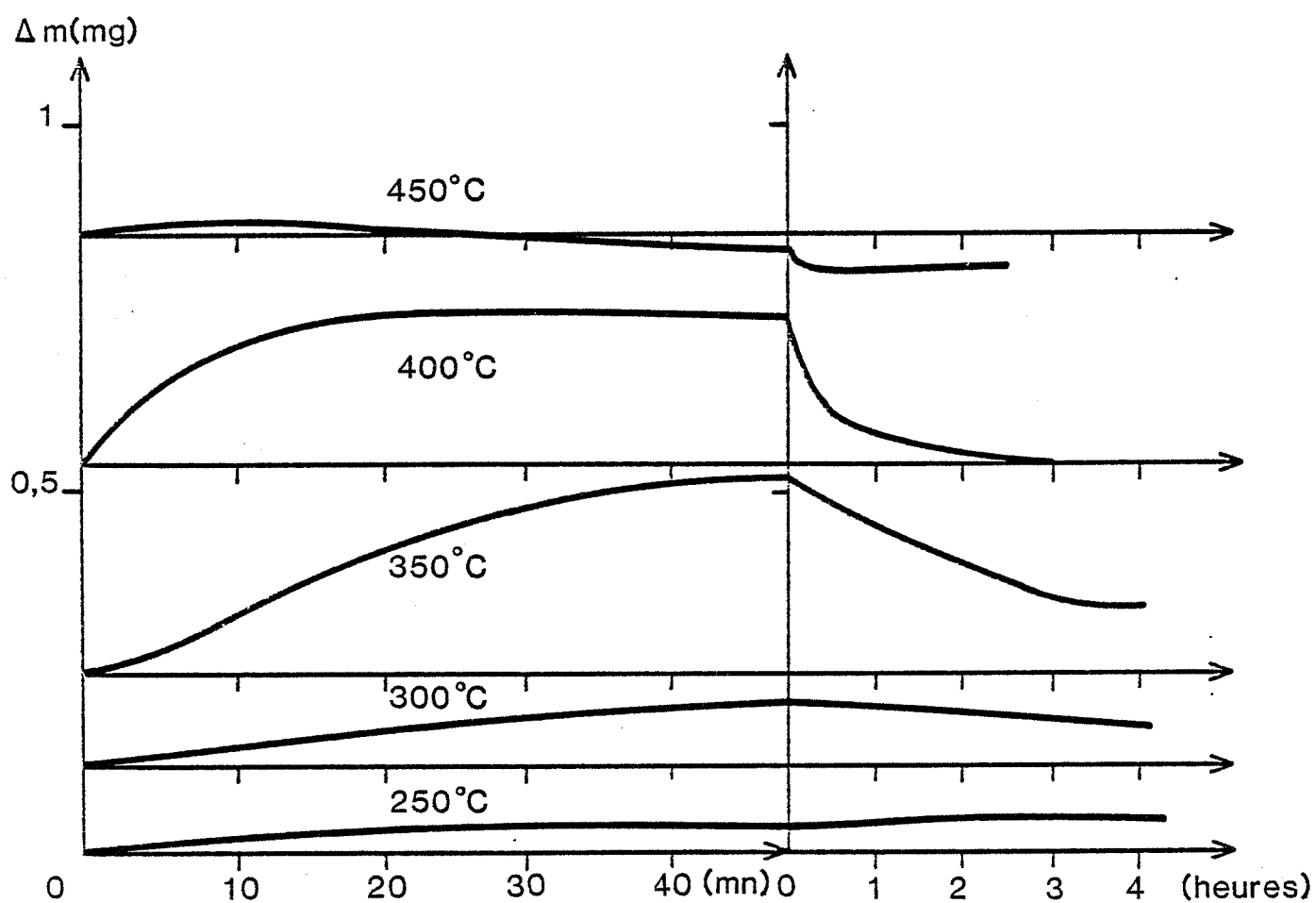


Figure IV.12. : Cinétique d'adsorption du benzène (1000ppm dans l'air)

à 250,300,350,400 et 450°C sur un échantillon traité (1g).

(voir figure I.8.). La figure IV.12. illustre la cinétique d'adsorption et de désorption du benzène sur un échantillon traité.

A 250 et à 300°C, la cinétique d'adsorption est relativement lente et le gain de masse reste encore très faible au bout d'une heure d'expérience. En revanche, les expériences réalisées à 350 et à 400°C montrent que l'équilibre est rapidement atteint (50 minutes environ) et que le gain de masse est de l'ordre de 0,25 mg par gramme de produit ; la prise de masse maximale est atteinte pour la température de 350°C. A 450°C, le phénomène est relativement complexe puisqu'il fait apparaître une légère prise de masse durant les 20 premières minutes et que l'on enregistre ensuite une légère perte de masse.

En ce qui concerne la désorption, elle est relativement rapide dans tous les cas et on peut affirmer que le phénomène lié à l'adsorption est parfaitement réversible.

Comme nous l'avons signalé, ces résultats thermogravimétriques ne sont pas toujours compatibles avec les variations de la conductance électrique de notre échantillon. On peut alors supposer que l'interaction entre le benzène et le dioxyde d'étain ne se limite pas à une simple adsorption de ce gaz. Le dioxyde d'étain peut agir comme un catalyseur de la décomposition du benzène.

Activité catalytique du dioxyde d'étain sur la décomposition du benzène

L'activité catalytique du dioxyde d'étain sur la décomposition du benzène a été étudié en collaboration avec C. Pijolat, un des chercheurs de notre laboratoire. Pour réaliser cette étude, un mélange d'air et de benzène est injecté dans un réacteur contenant une pastille d'oxyde d'étain fritté. Les gaz sont ensuite analysés à la sortie du réacteur au moyen d'un chromatographe.

Nous avons essentiellement suivi les concentrations en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone. Leurs évolutions ont été étudiées en fonction de la température. Pour simplifier la représentation des résultats, seuls les résultats relatifs à CO_2 sont reportés sur la figure IV.13. Les résultats concernant la vapeur d'eau étant identiques.

On remarque que la décomposition du benzène apparaît dès 300°C et qu'elle croît de façon continue pour atteindre une valeur de saturation aux alentours

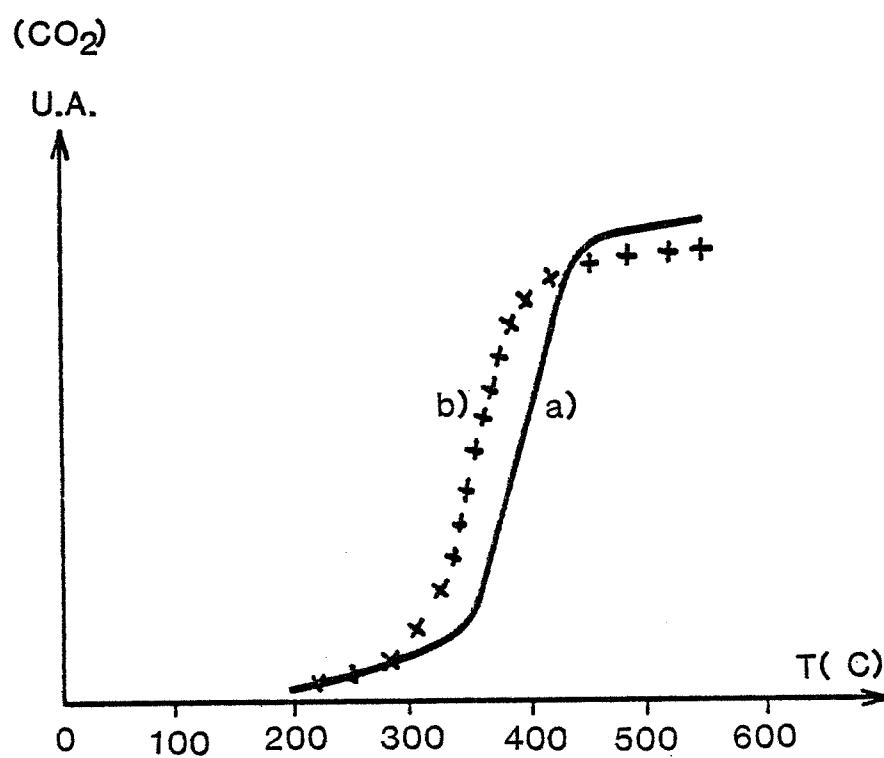


Figure IV.13. : Activité catalytique du dioxyde d'étain en fonction de la température.

a) SnO₂ non traité.

b) SnO₂ traité.

de 400-450°C. On remarquera également que le rendement de la décomposition n'est pas affecté par le traitement de l'échantillon. Les deux courbes sont pratiquement semblables avant et après traitement et il est intéressant d'observer que ces résultats ne permettent pas d'établir une corrélation entre l'activité catalytique de l'oxyde et les modifications de la conductance électrique.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les conséquences d'une telle adsorption, nous avons réalisé un certain nombre d'expériences de thermodésorption.

IV.2.2. Analyse par thermodésorption

Dans le but de pouvoir caractériser les états adsorbés et par suite certains produits de décomposition, nous avons analysé la surface de nos échantillons par thermodésorption.

Les échantillons traités ou non traités sont exposés à une atmosphère contenant 1000 ppm de benzène et cette opération dure 60 minutes à une température de 400°C. Ensuite, les produits sont brusquement trempés à l'air ambiant ; cette opération a pour but de figer les espèces adsorbées à 400°C. On a vu, en effet, en thermogravimétrie que ces phénomènes sont parfaitement réversibles et que la cinétique de désorption à 400°C est relativement rapide. Les résultats concernant les analyses par thermodésorption sont reportés sur la figure IV.14 et IV.15. Des résultats analogues ont été observés avec des échantillons refroidis lentement jusqu'à 50°C et dans une atmosphère à 1000 ppm de benzène.

Ces résultats concernent la désorption de l'eau et du dioxyde de carbone. Ces deux gaz étant les seuls composés susceptibles de se désorber dans le domaine de température étudié.

En ce qui concerne le matériau non traité, le spectre de l'eau est sensiblement identique à celui que l'on observe sur un échantillon non traité en présence d'air pur. Il est à noter toutefois qu'à 400°C, on voit une légère augmentation de la vitesse de désorption. La désorption en dioxyde de carbone reste très faible, l'allure et l'intensité de ce spectre n'est pas reproductible d'une expérience à l'autre.

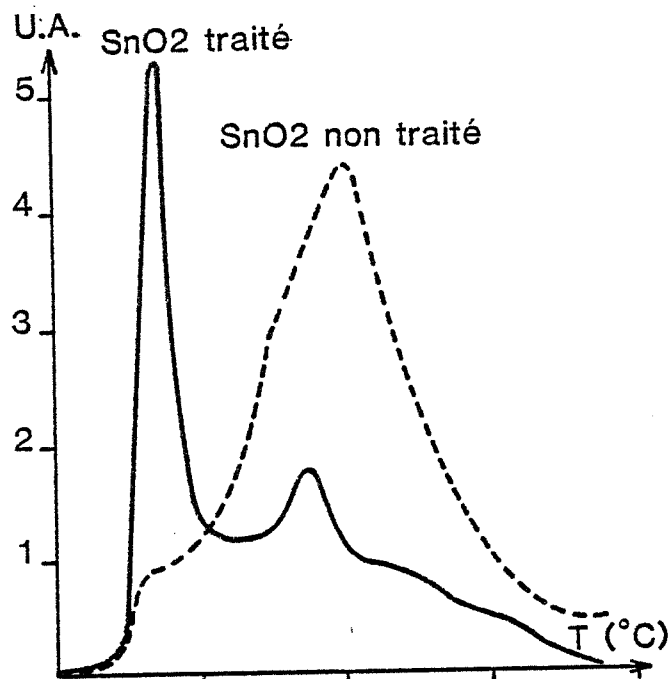


Figure IV.15. : Spectres de thermodésorption de l'eau (m/e 18) après une adsorption de benzène (1000ppm) sur un échantillon traité et non traité.

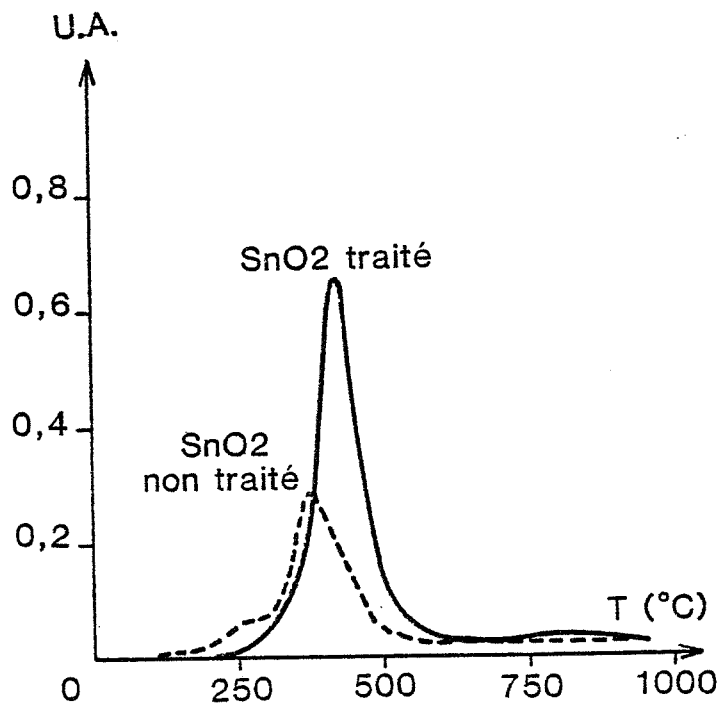


Figure IV.14. : Spectres de thermodésorption du dioxyde de carbone (m/e 44) après une adsorption de Benzène (1000ppm) sur un échantillon traité et non traité.

Avec le produit traité, les effets du benzène sont extrêmement différents. La désorption en dioxyde de carbone est beaucoup plus importante et elle donne lieu à la présence d'un pic de thermodésorption situé à 450°C. L'allure et l'intensité de ce pic sont alors d'une parfaite reproductibilité. Le spectre de l'eau est, lui aussi, modifié (figure IV.15.).

On a vu précédemment qu'après traitement le spectre de l'eau est composé d'un grand pic situé à 180°C et de deux autres pics beaucoup moins intenses situés respectivement à 380 et 740°C. Les effets du benzène sont également visibles sur ce spectre car on observe un nouveau pic situé à 450°C dont l'intensité est comparable à celui observé pour CO₂.

IV.2.3. Discussion et conclusion

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que le benzène se craque à la surface du dioxyde d'étain sous la forme de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Cette suggestion a été vérifiée par les résultats enregistrés et représentés sur la figure IV.13. Cette décomposition qui n'est pas affectée par le traitement antérieur du solide tend à prouver que même à 450°C, le benzène vient s'adsorber sur les échantillons analysés.

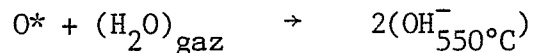
Dans ces conditions, il est difficile d'interpréter simplement les expériences de thermogravimétrie qui montre qu'à 450°C, seul l'échantillon non traité voit sa masse augmenter. Il s'en suit que les prises de masse enregistrées au cours de nos expériences ne peuvent pas être entièrement liés à une adsorption des molécules de benzène. On sait, en effet, qu'au niveau de la décomposition catalytique, le nombre des sites actifs concernés sont souvent très inférieur au nombre total des sites d'adsorption. On peut donc penser qu'avant le craquage le degré de recouvrement en molécules entières de benzène est relativement faible et que sa contribution dans la prise de masse reste négligeable.

En ce qui concerne les produits de décomposition, c'est-à-dire l'eau et le dioxyde de carbone, on peut envisager deux possibilités :

- a) Les espèces adsorbées ne trouvent pas de sites d'accueil à la surface de l'échantillon et il y a obligatoirement désorption de ces espèces sans variation notable de la masse de l'échantillon.
- b) Les espèces formées trouvent des sites d'accueil à la surface de l'échantillon et il peut y avoir accumulation de ces espèces. La masse adsorbée deviendra ainsi importante.

Les différentes prises de masse observées par la thermogravimétrie avec nos produits non traités et traités peuvent alors s'expliquer par la modification des sites d'adsorption, notamment en ce qui concerne ceux de la vapeur d'eau.

En effet, le traitement chimique antérieur du matériau a modifié complètement la distribution des sites d'accueil des molécules d'eau. Après le traitement, les sites O^* susceptibles d'accueillir les molécules d'eau entre 400 et 650°C sont recouverts par l'espèce SO_x . En conséquence, avec un échantillon traité, la prise de masse devient pratiquement nulle tandis qu'avec un échantillon non traité, le mécanisme d'adsorption d'eau peut être décrit par l'équilibre suivant :



La quantité des $OH^-_{550^\circ\text{C}}$ formée dépend donc de la pression de la vapeur d'eau et le craquage du benzène en vapeur d'eau et en dioxyde de carbone conduit alors à une certaine prise de masse du matériau non traité.

CONCLUSION

CONCLUSION

Cette étude constitue une contribution notable à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques complexes mis en jeu au cours de l'évolution du traitement chimique du dioxyde d'étain par le dioxyde de soufre. La partie consacrée à l'étude des interactions entre le dioxyde d'étain et les deux gaz : benzène et hydrogène sulfuré, a révélé respectivement différents mécanismes d'adsorption suivant la température de fonctionnement et suivant la nature du matériau, c'est-à-dire traité au dioxyde de soufre et non traité.

Au niveau des méthodes d'analyse de surface, ce travail nous a conduits à exploiter un nombre important de techniques expérimentales. En effet, nous avons démontré que la thermodésorption permet de caractériser qualitativement et quantitativement les états adsorbés d'un gaz à la surface du dioxyde d'étain polycristallin. En ce qui concerne les résultats électroniques de surface, l'état global des échanges électroniques à l'interface gaz-dioxyde d'étain peut être analysé soit par des mesures de conductance électrique, soit par la mesure du potentiel de contact Kelvin-Zisman de nos échantillons. La dernière méthode consiste à utiliser un condensateur vibrant mis au point dans notre laboratoire.

Initialement conçu pour fonctionner jusqu'à 380°C, ce dispositif possède désormais une température maximale de fonctionnement pouvant atteindre sans difficulté 600°C et cela grâce à la construction d'un nouveau four de faible inertie thermique et beaucoup moins encombrant. Par ailleurs, la stabilité et la fiabilité des vibrations de l'électrode de référence ont été améliorées. En effet, la sonde de mesure qui porte l'électrode de référence a été perfectionnée au niveau de sa fixation avec la céramique piézoélectrique vibrante.

Du point de vue des résultats expérimentaux et relatifs aux spectres de thermodésorption, notre étude concernant l'évolution du traitement chimique et irréversible au dioxyde de soufre, nous a permis de déterminer la nature des groupements hydroxyles présents à la surface de SnO_2 avant et après traitement. On peut observer quatre types de groupements qui se désorbent respectivement à 180, 380, 550 et 740°C. Les groupements $(\text{OH}^-)_{550}$ sont les plus nombreux et ils sont fixés sur des oxygènes du réseau qui constituent des centres actifs O^* pour l'adsorption du dioxyde de soufre. La molécule SO_2 établit en effet une liaison relativement forte avec le réseau et il est nécessaire de chauffer notre échantillon jusqu'à 1000°C pour éliminer entièrement cette espèce qui se désorbe sous une forme SO_x .

Des mesures de conductance électrique, des mesures thermogravimétriques, les résultats E.S.C.A. et nos résultats de thermodésorption nous ont permis de confirmer que la valeur de x était nécessairement supérieure à 2. Ce résultat implique un départ de l'oxygène du réseau au moment de la désorption de SO_2 . Par ailleurs, ces différents résultats thermiques d'analyse ont confirmé les résultats obtenus par des mesures en E.S.C.A. et par des résultats obtenus en infra-rouge.

En ce qui concerne l'adsorption de l'hydrogène sulfuré sur le dioxyde d'étain, l'analyse de l'influence de la température sur la nature de l'adsorption de ce gaz a révélé un aspect chimique intéressant concernant la liaison entre notre matériau et les espèces adsorbées. A basse température, les molécules d'hydrogène sulfuré semblent réagir activement avec les états de surface du dioxyde d'étain et cela a été démontré par un pic unique situé à 910°C du spectre de désorption de l'oxygène et des espèces soufrées. A haute température, l'adsorption de ce gaz à la surface du dioxyde d'étain conduit à un spectre de désorption très semblable à celui relatif à un traitement sous SO_2 pour une faible durée de traitement.

A haute température, l'adsorption de ce gaz à la surface du dioxyde d'étain conduit à un spectre de désorption très semblable à celui relatif à un traitement sous SO_2 pour une faible durée de traitement. Autrement dit, on observe deux maxima situés respectivement à 780°C et à 900°C sur les spectres de désorption de l'oxygène et des espèces soufrées. L'existence de ces deux modes d'adsorption de l'hydrogène sulfuré a été notamment confirmée par les résultats

de thermogravimétrie et par les résultats du potentiel de contact Kelvin.

Quant à l'interaction benzène-dioxyde d'étain, il s'avère que les nouveaux états de surface du matériau traité peuvent être à l'origine de nouveaux sites d'accueil pour les molécules de benzène entières ou décomposées en molécules de dioxyde de carbone et en molécules d'eau. En effet, nous avons montré que le matériau non traité ne dispose pas de sites d'adsorption où peuvent se fixer les molécules d'oxydes de carbone tandis que le matériau traité établit des liaisons solides avec ces gaz. Compte tenu des propriétés semblables concernant l'activité catalytique du dioxyde d'étain non traité et traité, on peut présumer que les états de surface du SnO_2 comportent deux types de sites : ceux qui assurent des propriétés catalytiques du matériau et ceux qui assurent la fixation des espèces gazeuses dues à l'adsorption.

En conclusion, cette étude qui met en évidence des phénomènes d'adsorption irréversibles des molécules de soufre entre 25 et 650°C permet de mieux connaître les différentes fonctions des états de surface du dioxyde d'étain placé dans une atmosphère gazeuse, elle permet par ailleurs d'ouvrir des perspectives de recherche intéressantes concernant l'amélioration des performances d'adsorption sélective des gaz à la surface du matériau, selon sa température de fonctionnement et selon la nature du traitement chimique de surface.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M. Egashira, M. Nakashima et S. Kawasumi,
J. Phys. Chem., (1981), 55, 4125-4130.
- 2 - C.G. Fonstad et R.A. Rediger,
J. Appli. Phys., (1971), 42, 2911.
- 3 - M. Nagasaka et S. Shionoya,
J. Phys. Chem. Solids, (1968), 29, 1959.
- 4 - . Samson et C.G. Fonstad,
J. Appl. Phys., (1973), 44, 4168.
- 5 - H. Ogawa, M. Nishikawa et A. Abe,
J. Appl. Phys., June (1982), vol. 53, n°6.
- 6 - R. Lalauze, D.N. Bui et C. Pijolat,
International meeting on chemical Sensors (A010) September 1983, 47-51,
Fukvoka.
- 7 - J.P. Couput,
Thèse Docteur-Ingénieur, (1982), Saint-Etienne.
- 8 - C.C. Chang,
J. Vac. Science Techn., Apr. June (1983), A1(2).
- 9 - . Gillot, C.Fey et D. De La Fosse,
J. Chem. Phys., (1976), 73, 1.
- 10 - J.P. Bonnelle, V. Barbaux, J.P. Beaufiles,
J. Chem. Research., (1979), 48-49.
- 11 - N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa et T. Seiyama,
Surf. Sci., (1979), 86, 335-344.
- 12 - T. Seiyama, N. Yamazoe, H. Arai,
Sensors and Actuators, (1983), 4, 85-86.
- 13 - S. Strässler et A. Reis,
Sensors and Actuators, (1983), 4, 462-472.
- 14 - P.G. Harrison et E.W. Thornton,
Trans. Faraday. Soc., (1975), 71, 1013.

- 15 - J.F. Boyle et R.A. Jones,
Journal of Electronic Materials, (1977), vol. 6, n°6.
- 16 - R. Lalauze, J.C. Le Thiesse, C. Pijolat et M. Soustelle,
Sol. St. Ion., (1984), 12, 453-457.
- 17 - T. Wolkeinstein,
Physicochimie de la surface des semiconducteurs Editions Mir, (1977).
- 18 - P. Aigrain et C. Dugas,
Z. Elektrochimie, (1952), 56, 363.
- 19 - P.B. Weisz,
J. Chem. Phys., (1953), 21, 153.
- 20 - K. Hauffe et H.J. Engell,
Z. Elektrochimie, (1952), 56, 366.
- 21 - C.G.B. Garrett et W.H. Brattain,
Phys. Rev., (1955), 99, 376.
- 22 - R. Butz et H. Wagner,
Appl. Phys., (1977), 13, 37-42.
- 23 - . D'Arcy et . Supplice,
J. Phys. D : Appl. Phys., (1970), 3, 482.
- 24 - J.M. Pouvil et P. Palau,
D.E.A. Montpellier (1977).
- 25 - A. Clàrk,
The theory of Adsorption and Catalysis Academic Press, (1970), Londres.
- 26 - V.N. Kondrat'ev,
Chemical Kinetics of gas reaction, Pergamon Press, (1964).
- 27 - I. Guillemin,
Thèse troisième cycle, (1984) Saint-Etienne.
- 28 - E.W. Thorton et P.G. Harrison,
J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, (1975), 71, 461-472.
- 29 - R. Lalauze, D.N. Bui, C. Pijolat,
Congrès J. Cat., (1984), Bruxelles.
- 30 - J.F. Boyle et R.A. Jones,
Journ. Electr. Mat., (1977), 6, 717
- 31 - N. Yamasoe et Coll.,
Surface Scienc., (1979), 86, 335.
- 32 - J.C. Le Thiesse,
Thèse d'état, (1985) Grenoble.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,
VU les rapports de présentation de M^{me} A. ACCORSI et M. R. LALAUZE

M. BUI Dai-Nghia

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Génie chimique

Fait à Saint-Etienne, le 10 juin 1985

Le Directeur de l'EMSE,



N° : 45 C.I.

MOTS-CLES :

- Interface gaz-solide
- Etats de surface
- Dioxyde d'étain
- Dioxyde de soufre
- Benzène
- Hydrogène sulfuré
- Thermodésorption

RÉSUMÉ :

L'évolution des états de surface de SnO_2 en fonction du traitement à SO_2 a été étudiée au moyen des expériences de thermodésorption. Le rôle des groupements hydroxyles de surface a été mis en évidence au niveau des sites d'adsorption et un modèle concernant l'adsorption du dioxyde de soufre sur l'oxygène du réseau de l'oxyde a été proposé.

Le mécanisme d'adsorption et de décomposition de H_2S et de C_6H_6 sur SnO_2 a été observé. L'analyse de l'influence de la température sur la nature de l'adsorption de H_2S a révélé un aspect chimique intéressant concernant la liaison entre le matériau et les espèces adsorbées. Quant à l'interaction C_6H_6 - SnO_2 , nous avons observé que le matériau traité dispose des sites d'adsorption préférentiels où se fixent les produits de décomposition tandis que le matériau non traité n'établit pas des liaisons solides avec les molécules d'oxydes de carbone.